Lietuvos Universiteto Matematikos-Gamtos Fakultetas

Prof. V. Čepinskis

Chemijos kinetika ir fotochemija

Fizinės chemijos

III dalis

— — — 1930 Vytauto Didžiojo Metai — — —
Kooperatinė „Raidės“ spaustuvė Kaune, Kęstučio g. 44. Tel. 758.

Difuzija ir kietų kūnų tirpimas.

§ 1. Difuzija. Fick'o dėsnis. Nernst'o difuzijos teorija. Difuzijos temperatūrinis koeficientas. Homogeninių ir heterogeninių sistemų kinetika. Kietų medžiagų tirpimo greitumas. Noyes'o ir Nernst'o greitumo formulės.

Ar fiziškai-chemiški procesai eina iki galo, ar ne, visais atvejais charakteringas tiems procesams dydis yra jų reakcijų greitumas. Kalbėdami apie reakcijos greitumą mes turime galvoje reaguojančių medžiagų atmainą per laiko vienetą. Taigi, jeigu per labai trumpą laiką dt apsiverčia labai mažas medžiagos kiekis dx, tai greitumas išreiškiamas išvestine $\frac{dx}{dt}$. Šitą greitumą mes aplamai laikome proporcingu nepakitėjusiam medžiagos kiekiui laiku t, arba tiksliau, reaguojančios medžiagos koncentracijai laiku t, laikydami kartu su Wilhelmy medžiagos koncentracija jos aktingą masę.

Šitame fizinės chemijos skyriuje mes studijuosime cheminių reakcijų greitumą ir pradėsime šitą darbą nuo difuzijos proceso greitumo, nes, galima sakyti, visose chemiškose reakcijose dalyvauja difuzijos procesas ir, be to, tasai procesas yra paprasčiausis kinetinis procesas.

Pagrindą kiekybiniam difuzijos tyrinėjimui sudaro Fick'o dėsnis, kuris matematiškai išreiškiamas taip:

$$dS = -Da\frac{\vartheta c}{\vartheta x}dt \quad (1) \quad \text{arba} \quad \frac{dS}{dt} = -Da\frac{\vartheta c}{\vartheta x} \quad (2).$$

Šitose formulėse dS reiškia medžiagos kiekį, kuris per be galo trumpą laiką dt pereina per tirpalo skerspiūvį a cm.^{2} D reiškia difuzijos konstantą arba koeficientą, o $\frac{\vartheta c}{\vartheta x}$ reiškia koncentracijos nuopolį arba gradientą. Kadangi difuzija visuomet vyksta

nuo didesnių koncentracijų mažesnių koncentracijų link, tai koncentracijos gradientas ir difuzijos greitumas $\frac{dS}{dt}$ turi čia neigiamą ženklą. Iš formulės (1) eina, kad difuzijos konstanta D yra toksai medžiagos kiekis, kuris pereina per tirpalo sluoksnį ploto 1 cm.^{2} per 1 sek., kada koncentracijos gradientas yra lygus vienetai.

Įsivaizdinkime dabar sau labai aukštą ir siaurą cilinderį skerspiūvio a cm.^{2} užpildytą vandeniu. Ant dugno šito cilinderio patalpinsime tam tikrą kiekį sakysime cukraus. Tad per tam tikrą laiką mes turėsime pačiame apatiniame sluoksnyje sotų cukraus tirpalą ir tolydiniai mažėjančią cukraus koncentraciją einant aukštyn, taip kad, sakysime, viršutiniame vandens sluoksnyje dar visiškai nebus cukraus. Įsivaizdinkime sau du tirpalo sluoksniu atokume x nuo cilinderio dugno ir atokume x+dx, kitaip sakant įsivaizdinkime sau be galo mažą tirpalo tūrį adx. Per tirpalo sluoksnį atokume dx nuo dugno pereina per be galo trumpą laiką dt medžiagos kiekis dS, o per sluoksnį atokume x+dx nuo dugno medžiagos kiekis $dS+\left(\frac{\vartheta(dS)}{\vartheta x}dx\right)$. Taigi medžiagos prieauglis šitame mūsų fiksuotame tirpalo tūryje adx yra:

$$\left[dS-\left(dS+\frac{\vartheta(dS)}{\vartheta x}\ dx\right)\right]=-\frac{\vartheta(dS)}{\vartheta x}dx$$

arba koncentracijos prieauglis per laiką dt:

$$\frac{\vartheta c}{\vartheta t}dt=-\frac{\frac{\vartheta(dS)}{\vartheta x}dx}{adx}=-\frac{1}{a}\cdot\frac{\vartheta(dS)}{\vartheta x}\quad(3)$$

Iš (1) lygties eina: $\frac{\vartheta(dS)}{\vartheta x}=-Dadt\frac{\vartheta^2c}{\vartheta x^2}$. Taigi atsižvelgdami į tai mes iš lygties (3) gauname difuzijos greitumui tokią antrojo laipsnio diferencinę lygtį: $\frac{\vartheta c}{\vartheta t}=D\frac{\vartheta^2c}{\vartheta x^2}$ (4).

Šita paskutinė lygtis yra visai panaši Fourier'o šilimos judėjimo lygčiai tokiomis sąlygomis, kada mes ant vieno galo metalinės lazdos skerspiūvio a palaikome temperatūrą T, o ant kito galo temperatūrą 0, ir todel šita (4) lygtis integruojama

taip, kaip ir atatinkama Fourier'o lygtis šilimos laidumui. Integruota difuzijos lygtis atrodo taip:

$$C=C_0\left(1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^u e^{-u^2}\right) \quad (5).$$

Čia C_0 reiškia medžiagos koncentraciją ant cilinderio dugno, t. y. sotame sluoksnyje, o C reiškia koncentraciją bet kuriuo laiku t nuo difuzijos proceso pradžios ir bet kuriame sluoksnyje atokume x nuo cilinderio dugno. Šitie du dydžiai x ir t ir difuzijos konstanta D apibrėžia u sulig formulės: $u=\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

Taigi turėdami progos nustatyti C, mes iš lygties (5) galime apskaityti difuzijos konstantą D.

Koncentraciją C bet kuriuo laiku t nuo pradžios difuzijos ir bet kuriame atokume x nuo cilinderio dugno galima nustatyti Haskel'io metodu. Į minėtą jau cilinderį įlydinama keletas porių platinos elektrodų tam tikro ploto ir įvairiuose atokumuose nuo cilinderio dugno. Tirpalo laidumas tarp šitų elektrodų matuojamas paprastu Wheatstone'o tilto ir telefono metodu. Padauginus tokiu būdu surastą lyginamąjį laidumą į tirpalo tūrį tarp elektrodų surandama ekvivalentingas laidumas, ir, sulyginus šitą laidumą su nustatytu tai pačiai medžiagai ekvivalentingu laidumu įvairioms koncentracijoms, surandama koncentracija C. O jau iš koncentracijos C sulig (5) lygties apskaitoma difuzijos konstanta D. Tokiu būdu Öholm'as nustatė difuzijos konstantą visai eilei druskų, rūkščių ir šarmų (žiūr. Zeitschr. phys. Chem., *50*, 309, 1905). Ši lentelė yra ištrauka iš Öholm'o darbo ir liečia difuzijos konstantas temperatūra 18° C. įvairioms lentelėje pažymėtų medžiagų koncentracijoms.

Normalumas	NaCl	KCl	LiCl	KJ	NaOH
5,5	1,065	—	—	1,549	—
1,0	1,070	1,330	0,920	1,336	1,290
0,1	1,117	1,389	0,950	1,391	1,364
0,01	1,170	1,460	1,000	1,460	1,432.

Iš šitos lentelės mes matome, kad difuzijos konstanta didėja mažėjant koncentracijai. Kadangi mažėjant koncentracijai elektrolitinė disociacija didėja, tai iš čia galima padaryti išvadą, kad aplamai ionai difunduoja greičiau už nedisociuotas molekules.

Nernst'as papildė išdėstytą čia difuzijos teoriją, ignoruodamas nedisociuotų molekulų difuziją pakankamai praskiestiems tirpalams, vadinasi, prileisdamas tokiems tirpalams visišką molekulų disociaciją. Kadangi ir ionai, kaip ir nedisociuotos molekulės, difunduoja nuo stipresnių koncentracijų silpnesnių koncentracijų link, tai aišku, kad per labai trumpą laiką difuzijos greitumas kationų ir anionų del elektrostatinių jėgų veikimo turi išsilyginti, nes greitesnis ionas savo judėjime bus trukdomas lėtesnio, ir atbulai, lėtesnis bus greitinamas greitesnio iono del veikiančios elektrostatinės traukos jėgos tarp priešingo ženklo ionų. Taigi remdamasis tokiais sumetimais ir Fick'o dėsniu Nernst'as gauna visiškai disociuotiems elektrolitams tokias formules:

$$1)\ dS = -aRT\,\frac{dc}{dx}\cdot\frac{U_a U_c}{U_a + U_c}\left(\frac{1}{v_a}+\frac{1}{v_c}\right)dt$$

ir

$$2)\ D = RT\,\frac{U_a U_c}{U_a + U_c}\left(\frac{1}{v_c}+\frac{1}{v_a}\right).$$

Šitose formulėse U_a ir U_c reiškia anionų ir kationų ekvivalentingus laidumus, o v_a ir v_c reiškia anionų ir kationų valentingumus. Taigi Nernst'o formulė duoda progos apskaityti įvairiems elektrolitams visiškai disociuotoje būklėje difuzijos konstantą iš elektriškų tų elektrolitų savybių. Iš minėto jau Öholm'o darbo paimta ir ši lentelė, kuri rodo, kaip sudera išmatuotieji Öholm'o difuzijos koeficientai ir apskaitytieji sulig Nernst'o formule praskiedimams 0,01 N (tokiems praskiedimams galima priimti visišką disociaciją) ir temperatūra 18° C.

	D_{18} pastebėta	D_{18} apskaityta
NaCl	1,170	1,173
KCl	1,460	1,460
LiCl	1,000	0,994
KJ	1,460	1,467
HCl	2,324	2,431
CH_3COOH	0,930	1,368
NaOH	1,432	1,558

Grįždami prie stipresnių tirpalų galime prileisti kartu su Haskel'iu, kad bent per labai trumpą laiką ionai ir nedisociuotos molekulių dalys difunduoja nepriklausomai vieni nuo kitų ir

todel per laiką dt per tirpalo sluoksnį a cm.^{2} ploto pareina $dS=dS_1+dS_2$. Čia ženklu 1 pažymėta nedisociuotų molekulių difuzija, o ženklu 2 ionų difuzija. Taigi visa difuzija yra lygi sumai nedisociuotų molekulių ir ionų difuzijų. Sekdamas tokiais sumetimais druskų talio sulfato ir bario nitrato difuziją Haskel'is parodė, kad ionai ištikrųjų difunduoja greičiau už nedisocijuotas molekules, kaip matyti ir iš šios Haskel'io lentelės. Ji liečia tirpalus 0,1 N ir temperatūrą 18° C. Pažymėto čia normalumo tirpalai tik dalinai disocijuoti.

	D_1 nedis.		D_2 ionai	
Tl_2SO_4	0,77 0,80	0,785	1,56 1,50	1,53
$Ba(NO_3)_2$	0,69		1,40	

Galop paliesime temperatūros įtaką į difuzijos greitumą. Pažymėsime difuzijos konstantą temperatūra t ženklu D_t ir temperatūra 0° D_0. Tad mes turime: $D_t = D_o (1+at)$. Iš čia $a=\frac{D_t - D_o}{D_o\ t}$. Koeficientas a vadinasi difuzijos temperatūriniu koeficientu ir paprastai nustatomas temperatūros pakilimui 10°. Paimta iš anksčiau paminėtų Öholm'o darbų ši lentelė rodo, kad tasai temperatūrinis koeficientas a yra sulyginti nedidelis dydis ir kad pakilus temperatūrai 10° difuzijos greitumas darosi 1,2 — 1,3 sykių didesnis.

Medžiaga	a	$\frac{D_{0+10}}{D_0}$
NaCl	0,25	1,25
KCl	0,235	1,235
LiCl	0,27	1,27
KI	0,235	1,235
HCl	0,19	1,19
CH_3COOH	0,28	1,28
NaOH	0,23	1,24
KOH	0,21	1,21

Öholm'o nuomone, paremta jo ir kitų bandymais, juo mažesnis difuzijos koeficientas D, juo didesnis jo temperatūrinis

koeficientas. Čia mes turime panašumą elektros laidumui, kurio temperatūrinis koeficientas juo didesnis, juo tas laidumas mažesnis. Suderindamas šituos du dalyku Öholm'as daro išvadą, kad difuzijos temperatūrinis koeficientas yra lygus tirpalo osmotinio spaudimo ir jo laidumo temperatūrinių koeficientų sumai.

Iš anksčiau paminėtų bandymų ir lentelių aplamai del difuzijos konstantos galima padaryti šias išvadas: 1) juo silpnesnis tirpalas, juo didesnė yra difuzijos konstanta; 2) praskiestiems tirpalams, pradedant nuo 0,01 N ir silpnesniems, difuzijos konstanta D pasiekia tam tikrą nuolatinį didumą, kuris yra tos konstantos ribos dydis. Tokiomis sąlygomis difuzijos konstantą D galima apskaityti iš elektriškų tirpalo savybių Nernst'o formulės pagalba; 3) ionai difunduoja greičiau už nedisociuotas molekules (vadinasi ionų difuzijos konstanta yra didesnė kaip nedisociuotų molekulių); ir 4) temperatūrinis difuzijos koeficientas vidutiniškai yra apie 1,25.

Kada kietas kūnas, sakysime cukrus arba druska, tirpsta vandeny arba kitame kuriame skystime, arba kada, sakysime, marmuras reaguoja su rūkštimi HCl, mes turime du procesu: 1) patį tirpimo procesą arba chemišką reakciją, kuri vyksta labai greitai, ir 2) difuzijos procesą. Šitą paskutinį procesą mes galime sekti nustatydami tuo ar kitu būdu tirpinio arba reakcijos produkto koncentraciją tirpale įvairiais laikais. Pirmasis gi iš paminėtų čia procesų vyksta taip greitai, kad sekti jo mes neturime galimybės.

Paminėti čia du procesai turi vietos heterogeninėse sistemose ir todel priklauso heterogeninės kinetikos sryčiai. Bet del tų procesų ankštaus ryšio su difuzija mes susipažinsime čionai su jais nepaisydami, kad tie procesai priklauso heterogeninei kinetikai.

Apie tirpstantį arba reaguojantį kietą kūną tame ar kitame skystime visuomet susidaro sotus tirpalo sluoksnis didesnio ar mažesnio storumo, bet aplamai nedidelio storumo. Taigi šitas labai plonas sluoksnis susidaro, galima sakyti, akimirka ir difuzijos keliu pasidalina per visą tirpintuvą. Taigi, Noyes'o nuomone, tirpimo greitumas arba reakcijos tarp marmuro ir rūkšties greitumas bet kuriuo laiku yra proporcingas skirtumui sotaus tirpalo tiriamos medžiagos koncentracijos ir tos pačios medžiagos

koncentracijos tirpintuve fiksuotu laiko momentu. Pažymėsime medžiagos sotaus tirpalo koncentraciją, kitaip sakant, tos medžiagos tirpingumą ženklu S. Tai yra medžiagos koncentracija labai ploname skystimo sluoksnyje, artimiausiame kietam kūnui. Tegu laiku t medžiagos koncentracija tirpintuvo masėje bus x. Tad pagal Noyes'ą tirpimo greitumas gali būti išreikštas taip: $\frac{dx}{dt} = k\ (S-x)$ (toki pat lygtis galioja ir reakcijai $CaCO_3+2HCl=$ $=CaCl_2+H_2O+CO_2$). Integruodami šitą diferencinę lygtį mes gausime: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{S}{S-x}$.

Šita lygtis del marmuro patikrinta vieno iš žymiausių Mendelejevo bendradarbių lenko Bohuski, o vėliau del benzojinės rūkšties ir kai kurių kitų medžiagų Noyes'o ir Whitney'o. Ji gerai atvaizduoja tirpimo procesą arba reakciją tarp netirpstančios vandeny druskos ir rūkšties. Bet, kaip mes jau žinome iš pusiausviros mokslo, duotoji čia formulė yra monomolekulinės reakcijos formulė. Tuo tarpu čia stechiometriškai reaguoja bent dvi molekules. Kada mes turime eilę reakcijų, kurios nuosaikiai seka viena kitą, tai reakcijos greitumą ir greitumo konstantą nulemia, kaip mes pamatysime vėliau, ta reakcija, kuri yra už vis lėtesnė. Druskos tirpimas vandeny arba reakcija tarp marmuro ir rūkšties susideda iš dviejų reakcijų: 1) labai greitas pats tirpimo procesas arba labai greita pati reakcija tarp marmuro ir rūkšties, kurie sudaro sotų sluoksnį apie kietą kūną, ir 2) pasidalinimas difuzijos keliu tirpinio arba reakcijos produkto per visą tirpintuvo masę. Kadangi šitas antras procesas yra lėtesnis, o jis yra iš esmės monomolekulinis procesas, tai mes ir gauname čionai monomolekulinės reakcijos formulę. Panašų atsitikimą mes turime praktiškame gyvenime, kada mes, sakysime, apskaitome laiką, per kurį telegrama iš Kauno pasieks kaimą. Ženklai iš Kauno stoties pasiekia, sakysime, Šiaulių stotį labai greitai, bet kol laiškanešys iš Šiaulių pasieks kaimą, išeis daug daugiau laiko, ir todel apskaitydami laiką mes atsižvelgiame tik į laiškanešio greitumą.

Viršuj duotoje tirpimo greitumo formulėje greitumo konstanta k yra kompleksinis dydis. Ji pareina nuo kieto kūno efektingo paviršiaus didumo ir nuo greitumo, kuriuo tirpalas maišo-

mas. Tirpimo reakcijos ir aplamai bet kurios reakcijos greitumas yra proporcingas kontakto paviršiui tarp reaguojančių medžiagų. Juo tas paviršius didesnis, juo reakcija bus greitesnė. Todel, atlikdami įvairias reakcijas tarp kietų kūnų arba tarp kietų ir skystų kūnų, chemikai labai rūpestingai smulkina kietą medžiagą, kad tokiu būdu padidinus kiek galima labiau efektingą kontakto paviršių. Antra vertus, juo greičiau mes suksime maišiklį, juo labiau pagreitinsime difuziją, kitaip sakant, juo plonesnį turėsime sotaus tirpalo sluoksnį apie kietą kūną ir juo didesnę gausime greitumo konstantą k. Taigi tirpimo greitumas ir sotaus sluoksnio storumas yra atvirkščiai proporcingi dydžiai. Taigi svarbu išaiškinti įtaką paviršiaus ir maišymo greitumo į kalbamųjų heterogeninių reakcijų greitumą.

Krokuvos Universiteto profesorius Bruner'is ir jo bendradarbis Toločko ištyrė paviršiaus įtaką, paruošdami iš tiriamos medžiagos tam tikro didumo cilinderius ir sukdami tuos cilinderius su tam tikru nuolatiniu greitumu. Jie ištyrė tokiu būdu tirpimo procesą benzojinės rūkšties, gipso ir kai kurių kitų medžiagų, pasirėmę šia diferencine lygtimi: $\frac{dx}{dt} = k\,O\,(S-x)$, kuri integruotoje formoje duoda: $k = \frac{1}{Ot} \ln \frac{S}{S-x}$. Čia O reiškia cilinderio paviršių (žiūr. Zeitsch. physik Chem., 35,283, 1900).

Iš paminėto Bruner'io ir Toločkos darbo duodame čia ištrauką. Ji liečia benzojinės rūkšties tirpimą temperatūra 25°C. Benzojinės rūkšties koncentracija tirpalo masėje buvo sekama išimant tam tikrais laikais tam tikrą tūrį, sakysime, 10 cm.³ tirpalo, ir titruojant jį barito vandeniu. Taigi x čionai išreikštas cm.³ barito. Taip pat išreikštas ir benzojinės rūkšties tirpingumas vandeny S=12,86 cm.³ barito vandens. Benzojinės rūkšties cilinderio paviršius buvo O=26,8 cm.² Laikas čionai paimtas valandomis.

t valandų	x	k
0,25	0,87	0,00454
0,50	1,60	0,00431
1,00	2,91	0,00417
2,00	5,30	0,00431
3,25	4,52	0,00438
	vidutiniškai	k=0,00439.

Taigi konstantą k galima laikyti patenkinama.

Bruner'is ir Toločko pastebėjo, kad jų cilinderio paviršius po bandymo atrodė išėstas. Iš čia reikia padaryti išvadą, kad efektingas cilinderio paviršius, vykstant procesui, keitėsi, o vienok gauta patenkinama konstanta k. Tokį rezultatą galima suprasti tik prileidus buvimą plono sotaus sluoksnio aplink cilinderį ir prileidus, kad difuzijos procesas iš tikrųjų prasideda visuomet nuo šito sotaus sluoksnio išorinio paviršiaus. Tokiomis sąlygomis, jeigu tirpimo procesas vyksta ne per ilgai, vadinamas cilinderio kvadratinis paviršius O yra pastovus dydis ir todel greitumo konstanta k irgi yra pastovi.

Bruner'is ir Toločko sekė benzojinės rūkšties ir gipso tirpimą ir aukštesne temperatūra, 35°C. Šita temperatūra benzojinei rūkščiai jie gavo $k_{35}=0{,}008$. Taigi pakilus temperatūrai 10° greitumo konstanta padidėjo 1,8 sykių. Del gipso tasai padidėjimas yra 1,5. Vadinasi, čia išeina didesnis greitumo temperatūrinis koeficientas kaip difuzijos temperatūrinis koeficientas ir mažesnis kaip aplamai monomolekulinių reakcijų greitumo temperatūrinis koeficientas, kuris yra tarp 2 ir 3 (kitaip sakant pakilus temperatūrai 10° reakcijos greitumas didėja 2-3 syk).

Nagrinėdamas reakciją $CaCO_3+2HCl=CaCl_2+H_2O+CO_2$ Nernst'as prileidžia, kad šitos reakcijos greitumas yra proporcingas efektingam marmuro cilinderio paviršiui, $CaCl_2$ difuzijos konstantai D, koncentracijai HCl tam tikru laiku tirpale ir atvirkščiai proporcingas sotaus sluoksnio storumui apie marmuro cilinderį. Taigi, Nernst'as šitos reakcijos greitumui duoda tokią diferencinę lygtį $\frac{dx}{dt}=\frac{OD(a-x)}{V\delta}$. Čionai O reiškia efektingą marmuro cilinderio paviršį, D — HCl difuzijos konstantą, $\frac{a-x}{V}$ koncentraciją HCl tam tikru laiku tirpale (V — visas tirpalo tūris) ir δ sotaus $CaCl_2$ sluoksnio storumas apie marmuro cilinderį. Tai pačiai reakcijai Noyes'o suprastinta formulė atrodo taip:

$$\frac{dx}{dt}= k\ (a-x).$$

Iš sulyginimo Nernst'o ir Noyes'o formulių išeina: $k = \frac{OD}{V\delta}$. Taigi galima kalbamos reakcijos greitumo konstantą k apskai-

tyti, jeigu žinomas cilinderio paviršius O, difuzijos konstanta D, sotaus sluoksnio storumas δ ir visas tirpalo tūris V, ir atbulai, suradus bandymais k galima apskaityti sotaus sluoksnio storumas δ. Tasai sluoksnis, kaip jau anksčiau pasakyta, bus juo plonesnis, juo greičiau sukamas cilinderis, ir juo storesnis, juo pamažiau tas cilinderis sukamas, ir todel Nernst'as ir prileidžia, kad reakcijos greitumas yra atvirkščiai proporcingas šito sluoksnio storumui.

Ši lentelė, paimta iš Bruner'io darbų, rodo, kokio didumo yra tas sotus sluoksnis įvairioms medžiagoms. Bandymai atlikti temperatūra 20^0 C., cilinderis buvo sukamas tokiu greitumu, kad per minutę apsisukdavo 150 sykių. Tirpimo procesui δ apskaitytas sulig lygčių:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(S-x) = \frac{OD}{V\delta}\,(S - x).$$

Reakcija	k	D	δ
Benzojinė rūkštis tirpsta vandeny	2,3	0,75	20μ = 0,02 m/m.
$MgO+C_6H_5COOH$	1,55	0,75	0,029 „
$MgO+CH_3COOH$	2,05	0,95	0,028 „
$MgO+HCl+MgCl_2$	8,1	6,7	0,05 „
Marmuras$+HCl+MgCl_2$	11,0	6,7	0,036 „
Sidabro acetatas tirpsta vandeny	1,55	0,9	0,035 „

Taigi pasirodo, kad sotaus sluoksnio storumas įvairioms medžiagoms ir įvairiomis sąlygomis mažai keičiasi. Tai yra įrodymas, kad mes čia turime reikalo su fiziniu procesu. Be to, iš šitos lentelės matyti, kad tirpimo greitumas magnezijos benzojinėje rūkštyje yra mažesnis kaip acto rūkštyje. Tuo tarpu benzojinė rūkštis yra stipresnė už acto rūkštį. Vadinasi, tirpimo greitumas čia pareina ne tiek nuo medžiagos prigimties, kiek nuo difuzijos proceso.

Santykius tarp reakcijos konstantos k, difuzijos konstantos D ir sotaus sluoksnio storumo δ nustato viršuj duota Nernst'o formulė. Taigi ta konstanta k yra didesnė, juo didesnė difuzijos konstanta D ir juo greičiau sukamas kieto kūno cilinderis (ki-

taip sakant, juo smarkiau maišoma), nes tada sotaus sluoksnio storumas δ yra mažesnis. Skystimo klampumas turi įtakos į difuzijos procesą ir tuo būdu atsiliepia į konstantą k. Galop temperatūrinis koeficientas tokių reakcijų yra vidutiniškai apie 1,3.

Mes palietėme čionai šitas heterogenines reakcijas sąryšy su difuzijos procesu, bet smulkiau panašias reakcijas mums teks išnagrinėti viename iš sekančių straipsnių.

Homogeninė kinetika.

§ 2. Monomolekulinės reakcijos. Bi- ir trimolekulinės reakcijos. Aukštesniojo laipsnio reakcijos. Metodai reakcijos laipsniui nustatyti. Reakcijų komplikacijos: viena kitai priešingos reakcijos, simultaninės reakcijos ir nuosakios reakcijos. Pradžios sąjūdis ir indukcijos periodas. Įvairūs metodai reakcijų greitumams sekti.

Apie homogenines reakcijas galima kalbėti tiktai tirpaluose. Paprastai ir reakcijos dujų mišiniuose vadinamos homogeninėmis. Bet šiuo atveju į reakcijos eigą turi įtakos adsorbcijos procesas, kitaip sakant, indo šonų medžaga. Todel tiksliau dujiškas reakcijas priskirti heterogeninei kinetikai.

Aplamai neorganinės reakcijos vyksta su tokiu dideliu greitumu (pavyzdžiui visos ioninės reakcijos yra akimirkos reakcijos), kad nėra jokios galimybės sekti tas reakcijas pagal laiką ir išmatuoti jų greitumą. Sulyginti lėtesnių reakcijų neorganinėje chemijoje mes turime nedaug. Pavyzdžiai tokių reakcijų:

1) $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$;
2) $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$.

Antra vertus, dauguma organinės chemijos reakcijų yra pakankamai lėtos ir sekti jų greitumą nesunku. Mes čia turime irgi esminį skirtumą tarp neorganinės ir organinės chemijos reakcijų.

Chemiškos pusiausviros moksle mes nagrinėjome tokias reakcijas, kurios tuo pačiu laiku eina priešingomis kryptimis ir todel galop veda prie pusiausviros.

Pavyzdžiui $A+B+C+ \ldots \rightleftarrows A'+B'+C'+\ldots$. Greitumas reakcijos iš kairės į dešinę pusę sulig Wilhelmy išreiškiamas taip: $\frac{dx_1}{dt} = k_1 (a-x) (b-x) (c-x)\ldots$ O greitumas priešinga kryptimi iš dešinės į kairę pusę rašomas taip:

$\frac{dx_2}{dt} = k_2 (a'+x) (b'+x) (c'+x)...$ Čionai a, b, c... reiškia pradžios koncentracijas reaguojančių medžiagų, o a', b', c'...— pradžios koncentracijas reakcijos produktų, taip kad per laiką t išnyksta x gr. mol. reaguojančių medžiagų ir susidaro x g. mol. reakcijos produktų. Vadinasi, laiku t mes turime a — x, b — x, c — x koncentracijas reaguojančių medžiagų ir a'+x, b'+x, c' +x koncentracijas reakcijos produktų.

Taigi atstojamasai greitumas arba matuojamas tokios reakcijos greitumas yra:

$$\frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_2}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)(b-x)c-x)...-k_2 (a'+x)$$
$$(b'+x) (c'+x)...$$

Einant veikiančiųjų masių dėsniu (einant Wilhelmy postulatu) greitumas reakcijos iš kairės į dešinę pusę mažėja, o greitumas iš dešinės į kairę pasę didėja. Todel tie du greitumai artinasi vienas prie antro ir pasidaro lygūs. Tuomet mes turime pusiausvirą ir tai pusiausvirai galioja $\frac{dx}{dt} = 0$. Vadinasi:

$$k_1 (a-x) (b-x) (c-x)... = k_2 (a'+x) (b'+x) (c'+x)...$$

Iš čia eina: $\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{(a'+x) (b'+x) (c'+x)...}{(a-x) (b-x) (c-x)...}$ Šita prasme, kaip jau mes pabrėžėme pusiausviros moksle, pusiausviros konstanta K yra santykis reakcijų greitumo konstantų priešingomis kryptimis.

Galima sakyti, kad visos chemiškos reakcijos veda prie pusiausviros, bet daugelyje atsitikimų reakcijos greitumas priešinga kryptimi $\frac{dx_2}{dt}$ yra mažas sulyginti su tiesioginės reakcijos greitumu $\frac{dx_1}{dt}$ ir todel daugelyje atsitikimų priešingos reakcijos greitumą galima ignoruoti. Tokiomis sąlygomis reakcijos greitumui mes gauname formulę:

$$\frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_2}{dt} = \frac{dx}{dt} = k (a-x) (b-x) (c-x)...$$

Visų pirma mes čia užsiimsime vadinamomis izoliuotomis reakcijomis. Tai yra tokios reakcijos, kada tam tikros molekulų rūšys virsta betarpiai kitų rūšių molekulomis. Paprasčiausis atsi-

tikimas bus tada, kada tam tikros rūšies viena molekulė virsta kitos rūšies molekule: A=B. Toki reakcija vadinasi monomolekuline arba pirmojo laipsnio reakcija ir jai galioja formulė: $\frac{dx}{dt} = k\ (a-x)$. Čia a reiškia pradžios koncentraciją medžiagos A, x reiškia gr. mol. A skaičių, apsivertusių per laiką t ir a—x užsilikusią dar laiku t koncentraciją medžiagos A. Paskutinę diferencinę lygtį mes galime parašyti ir taip: $\frac{dx}{(a-x)} = -\frac{d\,(a-x)}{(a-x)} = kdt.$

Integruodami šitą lygtį mes gauname $-\ln (a-x) = kt+C$. Kad eliminavus integracijos konstantą C mes rašome šitą diferencinę lygtį pradžios laikui, t. y. t=0 ir x=0. Tad gauname: $-\ln a=C$ Atimdami šitą paskutinę lygtį iš pirmosios mes galop gauname $\ln \frac{a}{(a-x)} = kt$ arba $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)}$, arba pereinant prie decimalinių logaritmų: $k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{a}{(a-x)}$. Tai yra monomolekulinių reakcijų formulė integruotoje formoje. Mes jau pirmame paragrafe gavome tokią formulę kietų kūnų tirpimo reakcijai arba reakcijai tarp labai mažai tirpstančių kietų druskų ir rūkščių.

Pavyzdys tokios monomolekulinės arba 1-ojo laipsnio neorganinės reakcijos yra spontaninis vandenilio peroksido skilimas: $H_2O_2 = H_2O + \frac{1}{2}O_2$, bet tiktai silpnamę tirpale.

Savaimi šita reakcija vyksta tiek lėtai, kad labai nuobodu būtų ją sekti. Bet visais tais atvejais, kada reakcija vyksta savaimi arba spontaniniai, galima nedideliais tam tikrų medžiagų kiekiais pagreitinti reakciją. Paprastai tokių medžiagų kiekis, pasibaigus reakcijai, pasilieka tas pats, koksai buvo pridėtas reakcijos pradžioje. Vadinasi, chemiškai stechiometriškai šitos medžiagos nedalyvauja reakcijoje. Neišaiškintu dar galutinai būdu jos tik didina reakcijos greitumą tam tikra kryptimi. Tokios medžiagos neorganinėje ir organinėje chemijoje vadinasi katalizatoriais, o fiziologijoje katalizatorių vaidmenį lošia enzimos. Reikia pabrėžti, kad katalizatoriai naudingi tik tokioms reakcijoms, kurios savaimi spontaniniai gali eiti. Antra vertus, šiandien manoma, kad aplamai visos be išimties reakcijos šiek tiek žymiai eina tik su katalizatorių pagalba. Reakcija vadinasi katalize, kada ji eina su katalizatorių pagalba.

Vandenilio peroksido skilimą galima pagreitinti įvairiais būdais, sakysime, pridėjus labai mažą kiekį NaJ (čionai katalizatorius bus iodo anionas), arba platinos zolio, arba anglio miltelių, arba mangano peroksido miltelių. arba galop katalazės, t. y. enzimos, gaunamos iš kraujo (enzimomis aplamai vadinasi labai sudėtingos organinės medžiagos proteinų tipo).

Ši lentelė duoda H_2O_2 skilimą su pagalba katalazės.

t (minut.)	a—x cm.³ $KMnO_4$	x cm.³ $KMnO_4$	k
0	46,1	0	
5	37,1	9,0	0,0435
10	29,8	16,2	0,0438
20	19,6	26,5	0,0429
30	12,3	33,8	0,0440
50	5,0	41,1	0,0444
		vidutinis	0,0437

Sekti šitą reakciją galima išimant laikas nuo laiko nedideles porcijas, sakysime 10—20 cm.³ H_2O_2 tirpalo ir titruojant tas porcijas permanganatu. Permanganatas oksidina H_2O_2, pats redukuojasi ir nustoja savo vyšniavai raudonos spalvos. Taigi tam tikru laiku esama H_2O_2 koncentracija yra proporcinga permanganato tirpalo suvartotų kub. cm. skaičiui. (Kada pridėjus vieną kitą lašą permanganato tirpalo spalva nebesikeičia, tai reiškia, kad visas H_2O_2 oksiduotas).

Tai yra labai dažnai vartojamas būdas reakcijų greitumui sekti.

Taigi duotoje lentelėje H_2O_2 pradžios koncentracija a pakeista $KMnO_4$ cm.³ skaičiumi, reikalingu tam, kad oksiduoti, sakysime, 10 cm.³ H_2O_2 tirpalo nepridėjus dar katalazės; apsivertęs H_2O_2 kiekis x laiku t išreikštas irgi cm.³ permanganato. Tasai dydis x nustatomas titruojant laikas nuo laiko 10 cm.³ H_2O_2 tirpalo jau po pridėjimo katalazės. Galop neapsivertęs dar H_2O_2 kiekis a−x laiku t išreikštas irgi permanganato cm.³. Lentelė rodo, kad dydis k yra pakankamai pastovus.

Kitas monomolekulinės reakcijos pavyzdys tai yra cukraus inversija (aplamai karbohydratų hydrolyzė)

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O=C_6H_{12}O_6+C_6H_{12}O_6$$

gliukoza (dekstroza) fruktoza (levuloza).

Čia vanduo suskaldo cukraus molekulą ir duoda dvi molekulas tos pačios sudėties bet skirtingos struktūros. Mes čia gauname vieną molekulą gliukozos ir 1 molekulą fruktozos. Pastarasis yra įvairių vaisių cukrus, o gliukoza gaunama iš krakmolo. Paprastas cukrus suka šviesos poliarizacijos plokštumą į dešinę pusę, gliukoza suka irgi į dešinę pusę (todel ji vadinasi dekstroza), o fruktoza suka į kairę pusę ir smarkiau kaip dekstroza į dešinę pusę (todel ji vadinasi levuloza). Vadinasi, šitą reakciją galima sekti poliarimetro pagalba. Vykstant reakcijai sukimo kampas į dešinę pusę nuosakiai mažėja, virsta nuliu ir galop pasireiškia sukimas į dešinę pusę. Todel šita reakcija ir vadinasi cukraus apsivertimas arba cukraus inversija. Pažymėsime sukimo kampą pradžioje, t. y. laiku t=0 ženklu A_0 ir pasibaigus inversijai ženklu A_∞. Tad cukraus pradžios koncentracija a yra proporcinga sukimo kampui $A_0-(-A_\infty)=A_0+A_\infty$. Jeigu laiku t pastebėtas sukimo kampas A, tai neapsivertęs iki to laiko cukraus kiekis a — x yra proporcingas sukimo kampui $A+A_\infty$. Taigi monomolekulinės reakcijos formulė $k=\frac{2{,}303}{t}\lg\frac{a}{a-x}$ čionai virsta tokia formule: $k=\frac{2{,}302}{t}\lg\frac{A_0+A_\infty}{A+A_\infty}$. Vadinasi, cukraus inversijai galioja monomolekulinės reakcijos formulė, bet tik tuo atveju, jeigu cukraus tirpalas silpnas, vadinasi, kada vandens kiekis yra nedidelis sulyginti su cukraus kiekiu. Tokiomis sąlygomis vykstant reakcijai vandens kiekis labai mažai keičiasi ir gali būti laikomas konstanta. Be to, ir cukraus inversija varoma katalizatorių pagalba. Prie cukraus tirpalo pridedamas nedidelis kiekis tos ar kitos rūkšties. Vadinasi, čia katalizatorium būna vandenilio ionai.

Ši lentelė duoda cukraus 20% tirpalo hydrolizės rezultatus temperatūra 25° C. ir pridėjus 0,5 molinio pieno rūkšties tirpalo (pieno rūkštis $CH_3CHOH.COOH$).

t (minut.)	a	k.*)
0	34°,5	—
1,435	31°,1	0,2348

*) Gauta iš formulės $k=\frac{2{,}302}{t}\lg\frac{A_0+A_\infty}{A+A_\infty}$ reikia dar padalinti į 0,23, t. y. į $H^\cdot$ koncentraciją pusiaumolinėje pieno rūkštyje.

t (minut.)	a	k.
4,315	25°,0	0,2359
7,070	20°,16	0,2343
11,360	13 ,98	0,2310
14,170	10 ,01	0,2301
16,935	7 ,57	0,2316
19,815	5 ,08	0,2291
28,925	—1 ,65	0,2330
∞	—10 ,77	—

Šios lentelės antroje skiltyje parodyti sukimo kampai įvairiais laikais, o trečioje skiltyje duota konstanta k, apskaityta sulig lygties: $k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{A_0 + A_\infty}{A + A_\infty}$. Kaip jau anksčiau išaiškinta $A_\infty = -10°,77$. Tai yra sukimo kampas pasibaigus hydrolizei. Praktiškai hydrolizė pasibaigia per 48 valandas sumaišius cukraus ir katalizatoriaus tirpalus. Teorija sako, kad iš tikrųjų reakcija baigiasi tik per be galo didelį laiką. Praktiškai 48 minutes mes prilyginame šitam begalo dideliam laikui. Taigi

$$A_0 + A_\infty = 34°,5 + 10°,77 = 45°,27.$$

Šitas kampas, kaip anksčiau išaiškinta, ir yra proporcingas cukraus pradžios koncentracijai a, o cukraus koncentracija bet kuriuo laiku t yra proporcinga kampui $A + A_\infty$.

Pagal chemišką lygtį cukraus inversija yra bimolekulinė reakcija ir greitumo lygtį jai reikėtų rašyti taip:

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a - x)\ (b - x).$$

Bet imdami pakankamai praskiestus cukraus tirpalus vandens koncentracija b pasikeis labai mažai vykstant reakcijai ir todel ją galima laikyti konstanta. Tokiomis sąlygomis greitumo formulė atrodo taip: $\frac{dx}{dt} = kb\ (a - x)$ ir integruotoje formoje mes tada turėtume: $kb = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a - x}$. Taigi viršum duotoje lentelėje ištikrųjų pažymėta ne konstanta k, o kb. Padalinus šitą dydį į vandens koncentraciją b mes gautumėm tikrą konstantą k.

Panašiomis sąlygomis ir vandenilio peroksido skilimas yra monomolekulinė reakcija. Šiaip jau izoliuotų monomolekulinių reakcijų tirpaluose mes nežinome; nežinome tokių reakcijų ir dujų būklėje, išėmus gal tik susidarymą aktingo azoto iš neaktingo. Bet, kaip mespamatysime vėliau, tam tikromis sąlygomis bimolekulinėms ir trimolekulinėms reakcijoms galioja monomolekulinių reakcijų greitumo formulė.

Iš lygties $\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}=k$ seka $-kt=\ln\frac{a-x}{a}$, arba $a-x=ae^{-kt}$, arba $x=a\,(1-e^{-kt})$, arba $\frac{x}{a}=1-e^{-k}$, jeigu $t=1$. Bet jeigu k yra mažas dydis, tai $e^{-k}=1-\frac{k}{1}-\frac{k^2}{1.2}=1-k$. Taigi $\frac{x}{a}=1-1+k=k$. Vadinasi, monomolekulinės reakcijos greitumo konstanta k yra viso medžiagos kiekio dalis, kuri apsiverčia arba kinta per laiko vienetą, jeigu tik tas laiko vienetas yra mažas. Vadinasi, monomolekulinių reakcijų konstanta k nepareina nuo tų dydžių, kuriais išreiškiama medžiagos pradžios koncentracija.

Chemijos kinetikoje reakcijos charakteristikai dažnai nustatomas laikas, reikalingas tam, kad apsiverstų pusė paimtos medžiagos (arba aplamai tam tikra dalis paimtos medžiagos, sakysime $^1/_5$, $^1/_{10}$ ir t. t. dalis. Radioaktingumo srityje šitas laikas vadinasi pusės atskambinimo laiku).

Iš reakcijos konstantos formulės

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a\,(1-\frac{x}{a})}=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-\frac{x}{a}}$$

mes turime $\frac{x}{a}=\frac{1}{2}$, kada apsivers pusė visos paimtos medžiagos ir $1-\frac{x}{a}=\frac{1}{2}$ ir todel $k=\frac{1}{t}\ln 2=\frac{2{,}303}{t}\lg 2$. Iš čia seka: $\lg 2=\frac{kt}{2{,}303}=0{,}4343\ kt$. Vadinasi pusės medžiagos apsivertimo laikas, aplamai tam tikros dalies medžiagos apsivertimo laikas monomolekulinėms reakcijoms visai nepareina nuo

medžiagos pradžios koncentracijos. Ar ta pradžios koncentracija bus didelė, ar maža (kitaip sakant, ar mes turėsime stiprų ar silpną tirpalą), visais atvejais tam tikra medžiagos dalis, sakysime $^1/_{10}$ dalis, apsivers per tą patį laiką. Visoms radioaktingoms transformacijoms tasai laikas irgi nepareina nuo medžiagos kiekio. Pavyzdžiui, radio preparatas nustos pusės savo aktingumo per 4 dienas, ar mes turėsime to preparato silpną tirpalą ar stiprų.

Bendrai bimolekulinė reakcija gali būti išreikšta tokia lygtimi: $A+B \rightarrow C+D+E+...$ Pažymėsime medžiagų A ir B pradžios koncentracijas ženklais a ir b ir tegu per laiką t reaguoja x gr. mol. A su x gr. mol. B ir duoda reakcijos produktus C, D, E... Tad medžiagų A ir B koncentracijos laiku t yra $a-x$ ir $b-x$ ir greitumo lygtis atrodo taip: $\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(b-x)$ arba $\frac{dx}{(a-x)\,(b-x)} = kdt$. Integruodami šitą lygtį mes gauname: $k = \frac{1}{t\,(a-b)} \ln \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}$ (1). Tai ir yra bimolekulinės reakcijos greitumo konstantos formulė, kada abidvi reaguojančios medžiagos paimtos ne ekvimolekuliniais santykiais. Paėmę reaguojančias medžiagas ekvimolekuliniais santykiais arba turėdami reikalo su reakcija $2A=B+C+...$ mes turėtumėm tokią greitumo diferencinę lygtį: $\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2$ arba $\frac{-d\,(a-x)}{(a-x)^2} = kdt$.

Integruodami šitą lygtį mes gausime: $\frac{1}{a-x} = kt+C$. Laikui $t=0$, $x=0$. Tad šita lygtis bus $\frac{1}{a} = C$. Atimdami šitą antrąją lygtį nuo pirmosios mes gauname:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a-x} \quad (2).$$

Šita (2) lygtis yra prastesnė ir pagal ją apskaitoma greitumo konstanta k bimolekulinėms reakcijoms, kada reaguojančios medžiagos paimtas ekvimolekuliniais santykiais. Iš lygties (2) seka:

$t = \frac{1}{ka} \cdot \frac{x}{a-x}$. Vadinasi, čia viso paimto medžiagos kiekio apsivertimo laikas yra atvirkščiai proporcingas medžiagos koncentracijai pirmajam laipsny. Tas pats reikia pasakyti ir apie laiką, reikalingą tam, kad apsiverstų, sakysime, pusė, $^1/_5$ arba $^1/_{10}$ dalis paimtų medžiagų kiekių. Vadinasi, čia toksai laikas pareina nuo pradžios koncentracijos ir todel greitumo konstanta bimolekulinėms reakcijoms pareina nuo to, kokiu būdu mes išreiškiame reaguojančių medžiagų koncentracijas.

Charakteringas bimolekulinių reakcijų pavyzdys yra esterių muilinimas: $CH_3COO.C_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ (reakcija vadinasi muilinimu todel, kad čia susidaro organinės rūkšties druska, o riebiųjų rūkščių druskos vadinasi muilais).

Šita reakcija ištirta Warder'io, Reicher'io, Ostwald'o ir Arrhenius'o. Kadangi vykstant reakcijai mažėja šarmo kiekis, tai reakciją galima sekti titruojant žinomos koncentracijos rūkštimis tam tikrą cm.^{3} skaičių reakcijos mišinio. Paprastai iš reakcijos mišinio išimama 1-2 cm.^{3} ir įleidžiama į 30-40 cm.^{3} šalto vandens. Tai daroma tam, kad sustabdyti reakcijos eigą titravimo metu. (Praskiesdami vandeniu mes mažiname koncentraciją ir tokiu būdu mažiname reakcijos greitumą. Be to, imdami šaltą vandenį mes turime reakciją žemesne temperatūra ir todel reakcijos greitumas žymiai mažėja). Taigi čionai šarmo koncentracija bet kuriuo laiku yra proporcinga suvartotos titravimui rūkšties cm.^{3} skaičiui.

Arrhenius, sekdamas šitą reakciją, vartojo 0,02 molinius tirpalus esterio ir šarmo. Šitie du tirpalai buvo patalpinti termostate temperatūra 25^0 C. ir kada jie abudu priėmė šitą temperatūrą, tai buvo padarytas mišinys iš lygių abiejų tirpalų tūrių ir tas mišinys laikas nuo laiko buvo titruojamas standartizuota rūkštimi, kaip anksčiau pasakyta. Taigi mes čia turėjome mišinį ekvimolekuliniais santykiais ir todel reakcijos konstantą k čia reikia apskaityti pagal lygtį (2).

Ši lentelė paimta iš Arrhenius'o darbo (žiūr. Lieb. Ann., 228, 257 (1885) ir liečia etyl-acetato muilinimą.

t minut.	a—x	k
0	8,04	—
4	5,30	0,0160
6	4,58	0.0156

t minut.	a—x	k
8	3,91	0,0164
10	3,51	0,0160
12	3,12	0,0162
	vidut.	0,0160

Šios lentelės antroje skiltyje duoti skaičiai a—x reiškia cm.^{3} standartizuotos rūkšties, reikalingos tam, kad neutralizuoti 10 cm.^{3} reakcijos mišinio. Kadangi mes čia turime ekvimolekulinį mišinį, tai skaičiai a—x proporcingi laikui t esamoms šarmo ir rūkšties koncentracijoms, o x yra lygus šarmo pradžios koncentracijai a, išreikštai rūkšties cm.^{3} minus a—x, skaitant 10 cm.^{3} mišinio.

Reicher'is ištyrė tą pačią reakciją turėdamas esterio ir šarmo mišinį neekvivalentingais santykiais. Reicher'is taip pat laikas nuo laiko titravo standartizuota rūkštimi tam tikras porcijas reakcijos mišinio, nustatydamas šarmo perteklių (vadinasi, Reicher'is paėmė šarmo daugiau kaip reikia) titravimu tokios pat porcijos reakcijos mišinio per 24 valandas, t. y. kada praktiškai reakcija buvo pasiekusi galą. Reicher'io rezultatai paduoti šioje lentelėje:

t. (minut.)	a—x (šarmas)	b—x (esteris)	k
0	61,95	47,03	—
4,89	50,59	35,67	0,00093
11,36	42,40	27,48	0,00094
29,28	29,35	14,43	0,00092
∞	14,92	0	—

Čionai a—x reiškia skaičių cm.^{3} rūkšties. Vadinasi, laiku t esama šarmo koncentracija yra proporcinga šitam skaičiui a—x. Žinodami, kiek šarmo buvo iš pat pradžios, mes žinosime a ir todel žinosime x=a—(a—x). O x yra suvartotas reakcijai šarmo kiekis, kitaip sakant, x yra skaičius, proporcingas suskaldytoms esterio molekuloms. Žinodami kiek iš pradžios buvo paimta esterio, mes surasime kiek esterio lieka dar laiku t. Jeigu esterio pradžios koncentracija yra b, tai laiku t lieka esterio b—x Nustatę a—x ir b—x ir žinodami a ir b mes pagal lygtį

$$k = \frac{2{,}303}{t\,(a-b)} \lg \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}$$ apskaitysime reakcijos konstantą k.

Tas pats Reicher'is tyrė įtaką į reakcijos konstantą įvairių bazių ir nustatė, kad visos stiprios bazės duoda beveik tą pačią konstantą, tuo tarpu kaip silpnos bazės duoda įvairias konstantas. Numatyti tokį rezultatą galima parašius tokią reakciją ionais:

$$CH_3COO.\ C_2H_5 + Na^{\cdot} + OH' = CH_3COO' + Na^{\cdot} + C_2H_5OH.$$

Kadangi čia natrio ionai atsikartoja iš abiejų reakcijos lygties pusių, tai greitumo reakcijos lygtį galima parašyti čia taip: $\frac{dx}{dt} = k'\alpha\,(a-x)\,(b-x)$. Šitoje lygtyje $\alpha\,(b-x)$ reiškia hydroksilo ionų koncentracija laiku t, kitaip sakant b reiškia šarmo pradžios koncentraciją, b—x reiškia šarmo koncentraciją laiku t ir α reiškia šarmo disociacijos laipsnį. Kadangi stiprieji šarmai pasižymi gan greit tuo pačiu disociacijos laipsniu, tai jie visi duoda ir tą pačią reakcijos konstantą $k = k'\alpha$. O silpnieji šarmai reiškia skirtumą disociacijos laipsnio žvilgsniu ir todel jie duoda įvairias konstantas k.

Trimolekulinės arba trečiojo laipsnio reakcijos išreiškiamos bendra lygtimi: A+B+C...=D+E+F... Pažymėję reaguojančių medžiagų pradžios koncentraciją ženklais a, b, c ir laiku t apsivertusius kiekius ženklu x, mes gausime reakcijos greitumui tokią diferencinę lygtį: $\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(b-x)\,(c-x)$.

Integruota šita lygtis atrodo taip:

$$k = \frac{1}{(a-b)\,(b-c)\,(c-a)} \ln \left(\frac{a-x}{a}\right)^{b-c} \left(\frac{b-x}{b}\right)^{c-a} \left(\frac{c-x}{c}\right)^{a-b}$$

Paėmę reaguojančias medžiagas ekvimolekuliniais santykiais mes turėsime paprastesnę greitumo lygtį:

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a-x)^3 \quad \text{arba} \quad \frac{-d\ (a-x)}{(a-x)^3} = kdt.$$

Integruodami šitą lygtį gauname: $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(a-x)^2} = kt + C.$

Eliminuojame integracijos konstantą C parašę tą pačią lygtį laikui t=0 ir x=0, $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{a^2} = C$ ir atėmę šitą lygtį iš pir-

mosios lygties. Tokiu būdu mes gauname ekvimolekuliniams santykiams lygtį:

$$k = \frac{1}{2t}\left\{\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right\} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{a^2 t} \cdot \frac{2ax - x^2}{(a-x)^2}$$

Nesunku suprasti, kad turėdami n-tojo laipsnio reakcija ir ekvimolekulinius santykius mes turėsime greitumui tokią diferencinę lygtį: $\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^n$.

Integruota šita lygtis duoda mums:

$$k = \frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{t}\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right) = \frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{a^{n-1}t} \cdot \frac{a^{n-1} - (a-x)^n}{(a-x)^{n-1}}$$

Pavyzdys trimolekulinės reakcijos yra reakcija tarp geležies chlorido ir alavo chloriro, išreiškiama šia lygtimi: $2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$ arba, rašant reakciją ionais, tokia lygtimi: $2Fe''' + Sn'' = 2Fe'' + Sn''''$. Ši reakcija ištirta Noyes'o (žiūr. Zeitschr. phys. Chem.. 16, 546 (1895).

Sumaišius pakankamai praskiestus reaguojančių medžiagų tirpalus ir palaikant šitą mišinį nuolatine temperatūra, laikas nuo laiko iš mišinio buvo išimamos tam tikros porcijos ir titruojamos permanganatu, kad nustačius ferro-ionų koncentraciją. Prieš titruojant alavo chloriras buvo pervedamas į aukštesnį oksidacijos laipsnį sublimato $HgCl_2$ veikimu pagal reakciją: $SnCl_2 + HgCl_2 = SnCl_4 + Hg$. Iš minėto Noyes'o darbo paimta ši lentelė, kuri liečia 0,025 molinius tirpalus $FeCl_3$ ir $SnCl_2$. x šioje lentelėje reiškia susidariusį laiku t $FeCl_2$ kiekį ir, vadinasi, $SnCl_4$ kiekį, išreikštą gr. molekulomis arba permanganato cm.³ skaičiumi, kuris yra proporcingas x. a—x reiškia laiku t esančią dar koncentraciją $FeCl_3$ ir $SnCl_2$.

t (minut.)	a—x	x	k
2,5	0,02149	0,00351	113
3	0,02112	0,00388	107
6	0,01837	0,00663	114
11	0,01554	0,00946	116
15	0,01394	0,01106	118
18	0,01313	0,01187	117
30	0,01060	0,01440	122
60	0,00784	0,01716	122
			vidutin. 116

Tarp kitko Noyes'as nustatė, kad geležies chlorido perteklius smarkiau pagreitina reakciją kaip alavo chloriro perteklius. Taip ir turi būti, nes reakcijos greitumas yra proporcingas $FeCl_3$ koncentracijos antrajam laipsniui, o $SnCl_2$ koncentracijos tik pirmajam laipsniui.

Chemiškoje kinetikoje už vis dažniau atsikartoja pirmojo laipsnio arba monomolekulinės reakcijos, rečiau antrojo ir trečiojo laipsnio reakcijos ir labai retai, galima sakyti, tik išimtinais atsitikimais, aukštesniųjų laipsnių, kaip 3, reakcijos.

Paimsime pavyzdžiui fosfino PH_3 skilimą. Šitas skilimas turėtų vykti pagal stechiometrišką lygtį $4PH_3=P_4+6H_2$. Vadinasi stechiometriškai mes čia turime ketvirtojo laipsnio reakciją (kvadrimolekulinę). Bet iš tikrųjų pasirodo, kad tai yra monomolekulinė reakcija, nes Koenig'as gavo šitai reakcijai konstantą tik taikindamas jai monomolekulinės reakcijos formulę (žiūr. Koenig, Zeitsch. physik. Chem., 12, 155, 1892).

Ši lentelė duoda Koenig'o fosfino skilimo stebėjimo vaisius. Tas skilimas buvo sekamas matuojant laikas nuo laiko visą dujiško mišinio spaudimą.

t (val.)	P m/m.gyv-sidabrio	k apskait. pagal monomol. formul.	k apskait. pagal kvadrimol. form.
0	715,21 m/m.	—	—
7,83	730,13 „	0,00236	0,0173
24,17	759,45 „	0,00237	0,0201
41,25	786,61 „	0,00235	0,0229
63,17	819,96 „	0,00238	0,0288
89,67	855,50 „	0,00241	0,0385

Taigi mes matome, kad kvadrimolekulinė formulė čia neduoda konstantos, tuo tarpu kaip monomolekulinė formulė duoda pakenčiamą konstantą. Suprasti tokį rezultatą galimą prileidus, kad fosfino skilimo reakcija eina dviem etapais: 1) kiekviena fosfino molekula skyla į atomus pagal reakciją: $PH_3=P+3H$, ir 2) atomai jungiasi tarp savęs sudarydami molekulas pagal reakcijas; $4P=P_4$ ir $2H=H_2$. Paskutinės dvi reakcijos yra akimirkos reakcijos, o pirmoji reakcija yra sulyginti lėta. Mes jau matėme anksčiau, nagrinėdami kietų medžiagų tirpimo procesą, kad, jeigu mes turime eilę reakcijų, tai reakcijos konstantą nulemia

lėtesnė reakcija. Fosfino skilimo atsitikime lėtesnė reakcija yra pirmoji reakcija, o tai yra monomolekulinė reakcija, nes čia viena fosfino molekula skyla į atomus.

Panašiai atrodo dalykai ir su reakcija fosfino oksidacijos: $2PH_3+4O_2=P_2O_5+3H_2O$. Stechiometriškai šita reakcija yra šeštojo laipsnio, bet Stadt'o tyrimai parodė, kad ši reakcija yra bimolekulinė. Leisdamas dujoms pamaži maišytis difuzijos keliu Stadt'as įrodė, kad ši reakcija vyksta keliais etapais, vadinasi susideda iš eilės reakcijų. Pirmas etapas arba pirmoji reakcija yra toki:

$$PH_3+O_2=HPO_2+H_2.$$

Sekantieji etapai yra oksidacija hypofosforinės rūkšties ir vandenilio. Šita oksidacija vyksta labai dideliu greitumu, galima sakyti akimirka, tuo tarpu kaip pirmoji reakcija vyksta sulyginti lėtai, o ta reakcija yra bimolekulinė.

Aplamai labai galimas dalykas, kad lygtys, kuriomis mes paprastai išreiškiame chemiškas reakcijas, ištikrųjų reprezentuoja tik pradžios ir galutiną etapus visos eilės sulyginti paprastų reakcijų.

Žymus Anglijos fizikas Larmor, taikindamas tikrenybių teoriją chemiškai kinetikai, įrodė, kad bimolekulinės reakcijos pasižymi didžiausia tikimybe. Larmor'as taip rašo (žiūr. Proc. Manchester Phil. Soc., 1908):

„Įsivaizduokime sau medžiagą, sakysime, dujiškoje būklėje, sudarytą betarpiu spontaniniu susijungimu trijų dujiškų komponentų A, B ir C. Sumaišius šitas dujas yra labai maža šansų kad susidurtų visos trys molekulos A, B ir C, kitaip sakant, kad tuo pačiu laiku jos atsidurtų toje pačioje erdvės vietoje, o be tokio susidūrimo einant kinetiniais sumetimais negali susidaryti molekula ABC. Antra vertus, kada toki molekula susidaro, tai jos šansai disociuoti yra gan dideli del susidūrimo su kitos rūšies molekulomis. Taigi praktiškai žiūrint toki kombinacija ABC kaip ir neegzistuoja. Bet, jeigu gali egzistuoti kombinacija AB, nors ir labai trumpą laiką, bet pakankamą, kad šita molekula AB galėtų atlikti molekulų vidutinio laisvo kelio žymią dalį, tai toki molekula AB gali lengvai susidaryti binariniais susidūrimais A ir B. Bet tokiais pat binariniais susidūrimais molekulų AB ir C gali susidaryti ir triguba molekula ABC."

Taigi ir išeina, kad už vis daugiau šansų turi bimolekulinės reakcijos, ir jeigu tikrenybėje mes matome viešpatavimą monomolekulinių reakcijų, tai reikia pasakyti, kad dažniausiai mes turime reikalo ne su tikromis monomolekulinėmis reakcijomis, bet su pseudo-monomolekulinėmis reakcijomis. Paimsime pavyzdžiui bimolekulinę reakciją A+B=C+D+... Jeigu medžiagos B koncentracija yra sulyginti didelė (sakysime 10 sykių didesnė kaip medžiagos A koncentracija) arba jeigu medžiaga B funkcionuoja kaipo katalizatorius, tai tos medžiagos B koncentraciją mes galime laikyti nuolatine ir, pažymėję ją ženklu b, turėsime tokią reakcijos greitumo lygtį: $\frac{dx}{dt} = k'b\,(a-x) = k\,(a-x)$.

Taigi mes čia bimolekulinei reakcijai gausime monomolekulinės reakcijos formulę. Vadinasi, mūsų empiriniai surasta konstanta $k=k'b$ ir tikra reakcijos konstanta $k' = \frac{k}{b}$ (tikra, vadinasi, bimolekulinės reakcijos konstanta). Prie tos pačios išvados mes prieisime ir taikindami bendrą bimolekulinės reakcijos formulę $k = \frac{1}{t\,(a-b)} \ln \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}$. Jeigu b yra didelis sulyginti su a, tai iš šitos lygties išeina tokia lygtis:

$k = -\frac{1}{tb} \ln \frac{a-x}{a} = \frac{1}{tb} \ln \frac{a}{a-x}$. Vadinasi, mes vėl gauname monomolekulinės reakcijos formulę.

Esterifikacija yra bimolekulinė reakcija, bet jeigu mes turime didelį perteklių alkoholio arba rūkšties, tai tada esterifikacijos reakcija vyksta pagal monomolekulinę formulę. Taip pat esterio hydrolizė yra bimolekulinė reakcija. Bet jeigu mes turime daug vandens ir maža esterio, tai vandens koncentracija vykstant reakcijai labai mažai keičiasi ir todel galima ją laikyti nuolatine. Tokiomis sąlygomis esterio hydrolizės reakcijai galioja monomolekulinė formulė. Galop ir esterio muilinimas bus monomolekulinė reakcija, kada mišinyje mes turėsime arba perteklių šarmo arba perteklių esterio. Apie tai, kad cukraus inversija iš esmės yra bimolekulinė reakcija, bet tai reakcijai gaunama konstanta pagal monomolekulinę formulę tuo atveju, kada mes turime pakankamai praskiestą tirpalą, — pasakyta jau anksčiau.

Kas čia pasakyta apie bimolekulines reakcijas liečia ir trimolekulines reakcijas A+B+C=D+E+... Pavyzdžiui, jeigu medžiagų A ir B pradžios koncentracijos yra didelės sulyginti su medžiagos C koncentracija, arba jeigu medžiagos A ir B funkcionuoja kaipo katalizatoriai, tai trimolekulinė reakcija virsta monomolekuline reakcija (pseudo-monomolekuline reakcija), nes tada mes turime greitumui tokią lygtį:

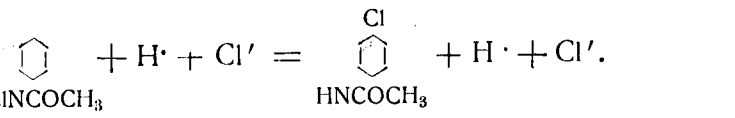
$\frac{dx}{dt} = kab(c-x)$ ir $k = \frac{1}{tab} \ln \frac{c}{c-x}$. Prie tos pačios formulės konstantai k mes prieiname ir iš bendros trimolekulinės reakcijos formulės:

$$k = \frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)\,t} \ln \left(\frac{a-x}{a}\right)^{b-c} \left(\frac{b-x}{b}\right)^{c-a} \left(\frac{c-x}{c}\right)^{a-b}.$$

Kada A ir B dideli sulyginti su C, tai šita lygtis virsta tokia lygtimi:

$$k = -\frac{1}{(a-b)\,b\,.\,at} \ln \left(\frac{c-x}{c}\right)^{a-b} = \frac{1}{tab} \ln \frac{c}{c-x}.$$

Pavyzdys: veikiant vandenilio ir chloro ionams acetyl - chloro - - amino-benzolas virsta para-chloro-acetanilidu



Iš esmės šita reakcija yra trimolekulinė reakcija, bet jai galioja monomolekulinės reakcijos formulė, todel kad vandenilio ir chloro ionai veikia kaipo katalizatoriai ir jų koncentracija nesikeičia.

Kadangi dažnai reakcijos laipsnis neatatinka jos stechiometrišką lygtį, tai nustatymas reakcijos laipsnio dažnai padeda suprasti tos reakcijos mechanizmą. Paprasčiausis būdas reakcijos laipsniui nustatyti yra tas, kad remiantis eile eksperimento davinių, kurie rodo, kaip keičiasi reaguojančių medžiagų koncentracija su laiku, mėginama apskaityti reakcijos konstanta pagal monomolekulines, trimolekulines ir t. t. formulių. Jeigu gaunama konstanta, sakysime, pagal trimolekulinę formulę, tai reakcija yra trečiojo laipsnio. Bet šitas būdas reikalauja sulyginti daug laiko ir yra nuobodus.

Greitesnis ir tinkamesnis metodas reakcijos laipsniui nustatyti yra tas, kad reakcija sekama prie įvairių koncentracijų vienos iš reaguojančių medžiagų ir nustatoma, kiek laiko reikalinga, kad tam tikra tos medžiagos dalis, sakysime $^1/_{10}$ dalis arba $^1/_2$ apsiverstų. Šitas laikas, kaip jau mes matėme, visai nepareina nuo koncentracijos monomolekulinėms reakcijoms, o polimolekulinėms reakcijoms tasai laikas yra atvirkščiai proporcingas a^{n-1}, jeigu mes pradžios koncentraciją vienos iš reaguojančių medžiagų pažymėsime ženklu a, o reakcijos laipsnį ženklu n.

Paimsime kaipo pavyzdį trimolekulinę reakciją. Kada reaguojančios medžiagos paimtos ekvimolekuliniais santykiais, tai reakcijos konstanta išreiškiama tokia lygtimi:

$$k = {}^1/_2 \cdot \frac{1}{t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right) = {}^1/_2 \cdot \frac{1}{a^2 t} \cdot \frac{a^2 - a^2 + 2ax - x^2}{(a-x)^2} =$$

$$= {}^1/_2 \frac{1}{a^2 t} \cdot \frac{2ax - x^2}{(a-x)^2} \quad —$$

Prileisime, kad konstatą k mes nustatome tam laikui, kada apsivertė φ dalis pradžios koncentracijos a.

Tad $x = a\varphi$ ir $k = {}^1/_2 \cdot \frac{1}{a^2 t} \cdot \frac{2a^2\varphi - a^2\varphi^2}{a^2 - 2a^2\varphi + a^2\varphi^2} =$

$$= {}^1/_2 \cdot \frac{1}{a^2 t} \cdot \frac{a^2(2\varphi - \varphi^2)}{a^2(1 - 2\varphi + \varphi^2)} = {}^1/_2 \cdot \frac{1}{a^2 t} \cdot \frac{2\varphi - \varphi^2}{1 - 2\varphi + \varphi^2}.$$

Bet kadangi φ yra tam tikra trupmena, tai paskutinės lygties skaitiklis $2\varphi - \varphi^2$ ir vardiklis $1 - 2\varphi + \varphi^2$ yra tam tikri skaičiai ir jų santykis yra konstanta. Vadinasi, $k = {}^1/_2 \cdot \frac{C}{a^2 t}$ ir $t = {}^1/_2 \cdot \frac{C}{ka^2} = \frac{1}{2}\frac{k'}{a^2}$. Vadinasi, trimolekulinei reakcijai laikas, per kurį apsiverčia tam tikra dalis, sakysime, φ paimtos medžiagos yra atvirkščiai proporcingas antrajam pradžios koncentracijos laipsniui. Panašiais išvedžiojimais nesunku parodyti, kad kvadrimolekulinėms reakcijoms tasai laikas $t = \frac{1}{3} \cdot \frac{k'}{a^3}$ ir aplamai n-tojo laipsnio reakcijoms $t = \frac{1}{n-1} \cdot \frac{k'}{a^{n-1}}$, arba, kadangi n—1 yra tam tikras

skaičius, tai $t = \frac{k''}{a^{n-1}}$. Vadinasi, aplamai tasai laikas yra atvirkščiai proporcingas pradžios koncentracijai laipsnyje n—1, jeigu reakcijos laipsnis yra n.

Remdamiesi šita išvada, kad nustatyti reakcijos laipsnį, mes elgiamės taip. Mes pradedame nuo koncentracijos a_1 vienos iš reaguojančių medžiagų ir sekame reakciją kol apsivers, sakysime, $^1/_{10}$ dalis tos medžiagos. Tad mes nustatome laiką t_1, kuris yra taip surištas su pradžios koncentracija: $t_1 = \frac{k''}{a_1^{n-1}}$. Paskum mes imame tai pačiai reakcijai vienos iš reaguojančių medžiagų pradžios koncentraciją a_2 ir nustatome laiką t_2, per kurį vėl apsiverčia $^1/_{10}$ dalis paimtos medžiagos. Tad mes turime antrą lygtį: $t_2 = \frac{k''}{a_2^{n-1}}$. Padalinus pirmąją lygtį į antrąją mes gauname:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{a_2^{n-1}}{a_1^{n-1}}, \text{ arba } \lg \frac{t_1}{t_2} = (n-1)\lg \frac{a_2}{a_1}. \text{ Iš čia } n = 1 + \frac{\lg \frac{t_1}{t_2}}{\lg \frac{a_2}{a_1}}.$$

Remdamiesi duotu čia santykiu tarp laiko ir pradžios koncentracijos mes galime ir grafiškai surasti reakcijos laipsnį. Iš tikrųjų monomolekulinėms reakcijoms tasai laikas nepareina nuo koncentracijos. Bimolekulinėms reakcijoms jis yra atvirkščiai proporcingas C (t. y. koncentracijai), trimolekulinėms reakcijoms jis yra atvirkščiai proporcingas C^2 ir n-tojo laipsnio koncentracijoms jis yra atvirkščiai proporcingas C^{n-1}. Taigi mes atidedame laiką abscisėmis, o ordinatėmis atidedame arba lg C, arba $\frac{1}{C}$, arba $\frac{1}{C^2}$ ir t. t. ir žiūrime, kuri iš tų grafikų duos mums tiesią liniją Jeigu, sakysime, gausime tiesią liniją atidėdami t abscisėmis, o ordinatėmis $\frac{1}{C^3}$, tai reakcija bus ketvirtojo laipsnio.

Pridursime čia dar, kad aukštesniojo laipsnio reakcijoms kaip monomolekulinės greitumo konstanta k pareina nuo to, kaip mes išreiškiame koncentraciją, tuo tarpu kaip monomolekulinėms reakcijoms šita konstanta visuomet tas pats skaičius, ar mes operuojame frakcinėmis koncentracijomis ar išreiškiame koncentracijas gr. molekulomis litrui, arba gr. mol. $cm.^3$.

Pažymėsime reakcijos greitumo konstantą ženklu k_l, kada mes išreiškiame koncentraciją gr. mol. litrui ir ženklu k_c, kada mes išreiškiame koncentraciją gr. mol. cm.^{3}. Trimolekulinei reakcijai mes tada turėsime tokius santykius: $k_l = \frac{1}{2} \cdot \frac{k'}{a_l^2 t}$ (žiūr. anksčiau) ir $k_c = \frac{1}{2} \cdot \frac{k' \cdot 1000^2}{a_l^2 t}$ nes, jeigu mes turėsime a_l gr. mol. litre, tai cm.^{3} gr. mol. bus $\frac{a_l}{1000}$. Taigi $k_c = k_l \cdot 1000^2$ ir $k_l = \frac{k_c}{1000^2}$ arba aplamai polimolekulinėms reakcijoms:

$$k_l = \frac{k_c}{1000^{n-1}}.$$

Iki šiol mes kalbėjome apie vadinamas izoliuotas reakcijas, t. y. tokias, kurios eina iki galui be jokių komplikacijų. Bet tai yra retas atsitikimas. Dažniausiai mes turime reikalo su sudėtinomis reakcijomis. Mes čia apsistosime ties trijų rūšių komplikacijomis: 1) ties reakcijomis, kurios tuo pačiu laiku eina priešingomis kryptimis. Pavadinsime jas priešingomis reakcijomis; 2) kada ta pati medžiaga tuo pačiu laiku reaguoja įvairiais būdais, kitaip sakant, tuo pačiu laiku duoda įvairius produktus. Tada mes kalbame apie reakcijos šakas arba šonines reakcijas, ir 3) kada, sakysime, medžiaga A iš pradžios virsta medžiaga B, o paskum ta medžiaga B virsta medžiaga C, medžiaga C virsta medžiaga D ir t. t. Tada mes kalbame apie reakcijų eilę arba apie nuosakias reakcijas.

Paprasčiausis atsitikimas pirmos rūšies komplikacijų bus grįžtamoji monomolekulinė reakcija: $A \rightleftarrows B$. Pažymėsime medžiagos A pradžios koncentraciją ženklu a ir medžiagos B ženklu b ir tegu per laiką t apsiverčia x gr. mol. medžiagos A. Greitumo lygtis šitai reakcijai atrodo taip: $\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) - k_2 (b+x)$, nes laiku t medžiagos A koncentracija bus a—x, o medžiagos b koncentracija bus b+x. Padarius dešinėje pusėje nurodytus veiksmus, mes gausime:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_1 x - k_2 b - k_2 x = k_1 a + k_2 b - x (k_1 + k_2) =$$

$$= (k_1+k_2)\left(\frac{k_1a-k_2b}{k_1+k_2} - x\right) = (k_1+k_2)\ (A-x),$$

jeigu mes prileisime $\frac{k_1a-k_1b}{k_1+k_2} = A$.

Integruodami šitą paskutinę lygtį mes gausime:

$k_1+k_2 = \frac{1}{t}\ln\frac{A}{A-x}$. Vadinasi, sekdami panašios rūšies reakciją mes nustatysime sumą greitumo konstantų dviejų priešingų reakcijų. Greitumas reakcijos iš kairės į dešinę pusę yra už vis didžiausis iš pat pradžios, paskum tasai greitumas mažėja, tuo tarpu kaip reakcija iš dešinės į kairę pusę iš pat pradžios greitumo žvilgsniu yra už vis mažiausi, o paskum tasai greitumas didėja. Taigi vykstant reakcijai tie du greitumai išsilygina ir pasiekiama pusiausvira. Jeigu mes galime tokiai reakcijai nustatyti pusiausviros konstantą $K = \frac{k_1}{k_2}$, tai mes tada turime sumą dviejų greitumo konstantų k_1+k_2 ir jų santykį $\frac{k_1}{k_2}$ ir todel galime apskaityti abiems reakcijoms, tiesioginiai ir priešingai, greitumo konstantas k_1 ir k_2.

Bet dalykas tas, kad tikrų monomolekulinių reakcijų tirpaluose nėra ir todel išdėstytais čia sumetimais galima traktuoti tik pseudo-monomolekulines reakcijas.

Tokį atsitikimą mes turėtumėm pridėję mažą acto rūkšties kiekį prie stipraus alkoholio tirpalo vandeny ir galėtumėm sekti esterifikacijos reakciją taikindami išvestą čia lygtį. Vadinasi, čia mes turėtumėm pseudo-monomolekulinę reakciją, kuri tuo pačiu laiku vyktų priešingomis krytimis. Kadangi esterifikacijos pusiausvyros konstanta K žinoma, o sekdami acto rūkšties koncentracijos atmainas su laiku mes galėtume nustatyti k_1+k_2, tai tuo būdu nurodytomis sąlygomis mes galėtume surasti atskirai konstantas k_1 ir k_2.

Panašios rūšies yra susidarymas laktono iš γ— oksibutirinės rūkšties įtakoje vandenilio ionų kaipo katalizatorius:

$$CH_2.OH.CH_2.CH_2COOH + H^{\cdot} \rightleftarrows \underline{CH_2.CH_2.CH_2.COO} + H^{\cdot} + H_2O$$

Iš esmės šita reakcija yra bimolekulinė, bet jai galima taikinti monomolekulinės reakcijos formulę, todėl kad vandenilio ionai funkcionuoja kaipo katalizatorius ir todel jų koncentracija nesikeičia. Šita reakcija ištirta Henry temperatūra 25° C., kuris nustatė pusiausviros konstantą K=2,68.

Pažymėsime oksibutirinės rūkšties pradžios koncentraciją ženklu a ir prileisime, kad per laiką t tos rūkšties x gr. virsta laktonu. Tad šiai reakcijai mes turime greitumo lygtį: $\frac{dx}{dt}=k_1\ (a-x) - k_2\ x$. Bet $K=\frac{k_1}{k_2}$ arba $k_1 = K.\ k_2$. Taigi

$$\frac{dx}{dt}=k_2[Ka-x\ (K+1)] = k_2\ (K+1)\left(\frac{Ka}{K+1} - x\right)=\frac{-d\left(\frac{Ka}{K+1}-x\right)}{dt}$$

Iš čia eina: $\frac{-d\left(\frac{Ka}{K+1}-x\right)}{\left(\frac{Ka}{K+1}-x\right)} = k_2\ (K+1)\ dt = (k_1+k_2)dt,$

nes $K=\frac{k_1}{k_2}$.

Integruota šita paskutinė lygtis duoda:

$$k_1+k_2 = \frac{1}{t}\ln\frac{\frac{Ka}{K+1}}{\frac{Ka}{K+1}-x}=\frac{1}{t}\ln\frac{Ka}{Ka-(K+1)\ x}.$$

Ši lentelė, paimta iš Henry darbų, rodo, kad k_1+k_2 yra patenkinama konstanta.

t (minut.)	x	k_1+k_2
21	2,39	0,0411
50	4,98	0,0408
80	7,14	0,0444
120	8,88	0,0400
220	11,56	0,0404
320	12,57	0,0398
47 valand. (pusiausv. pasiekta)	12,28 (pavartota K apskaitymui).	—

Galop panašios rūšies yra bimolekulinės izomerizacijos reakcijos po įtaka šarmų arba rūkščių kaipo katalizatorių (kitaip

sakant, po įtaka hydroksilo ir vandenilio ionų kaipo katalizatorių) bendros formos $A+H^{\cdot}=B+H^{\cdot}$ arba $A+OH'=B+OH'$.

Antrą komplikacijos rūšį mes turime tada, kada paimta medžiaga tuo pačiu laiku keičiasi įvairiais būdais, pavyzdžiui, iš medžiagos A tuo pačiu laiku susidaro medžiagos B, C, D... Tada mes kalbame apie šonines reakcijas arba apie reakcijos išsišakojimą. Pavyzdžiui, hydroksilaminas skyla šiais dviem būdais:

$$3NH_2OH=NH_3+N_2+3H_2O$$

$$4NH_2OH=2NH_3+N_2O+3H_2O.$$

Taigi bendrai tokias reakcijas mes galime išreikšti taip:

$$nA\rightarrow B$$
$$mA\rightarrow C.$$

Imame paprasčiausį atsitikimą, kada n=1 ir m=1 ir taikome veikiančiųjų masių dėsnį. Tegu laiku t apsivertė x grammolių medžiagos A. Tad tos medžiagos koncentracija nurodytu laiku yra a — x. Todel medžiagos B susidarymo greitumas yra $\frac{dB}{dt} = k_1(a—x)$ ir medžiagos C susidarymo greitumas: $\frac{dC}{dt} = k_2(a—x)$. Taigi medžiagos A kitimo greitumas

$$\frac{dx}{dt}=\frac{dB}{dt}+\frac{dC}{dt}=k_1(a—x)+k_2(a—x)=(k_1+k_2)(a—x).$$

Integruodami šitą paskutinę lygtį mes gauname:

$$k_1+k_2=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a—x}.$$

Taigi, kad suradus atskirų reakcijų greitumo konstantas k_1 ir k_2 reikia dar turėti kokį nors kitą santykį tarp k_1 ir k_2.

Padalinę medžiagos B susidarymo greitumą bet kuriuo reakcijos laiku t į medžiagos C susidarymo greitumą mes gauname:

$$\frac{dB}{dC}=\frac{\text{medžiagos B susidarymo greitumas laiku t}}{\text{medžiagos C susidarymo greitumas laiku t}}=$$

$$=\frac{k_1(a—x)}{k_2(a—x)}=\frac{k_1}{k_2}=K.$$

Bet tai reiškia, kad šitas santykis yra lygus santykiui viso laiko t susidariusio medžiagos B kiekio ir viso laiko t susidariusio medžiagos C kiekio. Kadangi tai galioja bet kuriam laikui, tai galioja ir reakcijos pabaigai. Vadinasi,

$$\frac{\text{medžiagos B susidarymo greitumas laiku t}}{\text{medžiagos C susidarymo greitumas laiku t}} =$$

$$= \frac{\text{visas medžiagos B laiku t esamas kiekis}}{\text{visas medžiagos C laiku t esamas laikas}} =$$

$$= \frac{\text{medžiagos B kiekis pasibaigus reakcijai}}{\text{medžiagos C kiekis pasibaigus reakcijai}}.$$

Prie tų pačių santykių mes prieisime visais tais atvėjais, kada tas pats molekulų skaičius A, sakysime n, reaguoja medžiagai B ir medžiagai C susidarant. Tad

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A]^n \quad \text{ir} \quad \frac{dC}{dt} = k_2[A]^n \qquad \text{ir todel} \quad \frac{dB}{dC} = \frac{k_1}{k_2}$$

Žodžiu tokioms reakcijoms santykis $\frac{k_1}{k_2}$ surandamas nustatant kiek iš viso susidarė medžiagų B ir C pasibaigus reakcijai, nes tasai santykis nepareina nuo laiko. Jis bet kuriuo reakcijos laiku yra tas pats. Šita išvada žinoma kaipo Wegscheider'io taisyklė. Panašių reakcijų pavyzdys yra azoto rūkšties benzojinę rūkštį veikimas, ištirtas Holleman'o. Čia tuo pačiu laiku susidaro orto, meta ir paranitrobenzojinės rūkštys. Reakcijos eina pagal Wegscheider'io taisyklę.

Bet šioji taisyklė nebetinka, kada mes turime reakcijas $nA \rightarrow B$, vadinasi, kada ne tas pats molekulų skaičius A sudaro $mA \rightarrow C$

medžiagas B ir C. Tad mes turime: $\frac{dB}{dt} = k_1[A]^n$, $\frac{dC}{dt} = k_2[A]^n$

ir todel $\frac{dB}{dC} = \frac{k_1}{k_2}[A]^{n-m}$.

Taigi šituo atveju susidariusių medžiagų B ir C kiekiu santykis yra laiko funkcija, nes $[A]^{n-m}$ yra laiko funkcija.

Su trečiąja komplikacijų rūšimi mes susiduriame tada, kada iš medžiagos A iš pradžios susidaro medžiaga B, paskum šita medžiaga B virsta medžiaga C, medžiaga C virsta D ir t. t.

Tada mes kalbame apie nuoseklias reakcijas arba apie reakcijų grandines. Čionai santykiai ypatingai painūs. Bet aplamai tokių reakcijų greitumo konstantą nulemia už vis lėtesnė reakcija. Paprasčiausis tokių reakcijų pavyzdys yra etilacetato hydrolizė silpname šarmo tirpale. Tad mes turime šias dvi reakcijas iš eilės:

1) $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5H_2O$ (hydratacijos reakcija).

2) $CH_3COOC_2H_5.H_2O + OH' \rightleftarrows CH_3COO' + C_2H_5OH + H_2O$.

Pirmoji iš tų reakcijų yra labai greita, o antroji lėta. Mes galime prileisti, kad bet kuriuo reakcijos laiku hydruotos formos koncentracija yra maža ir todel galime priimti, kad bet kuriuo reakcijos laiku ta koncentracija yra proporcinga etilacetato koncentracijai. Bet pirmoji reakcija tuč tuojau atstato hydratą, kaip tik tas hydratas bus suskaldydas hydroksilo ionų, kurių koncentracija silpname tirpale yra lygi šarmo NaOH koncentracijai. Taigi hydrolizės reakcija silpname šarmo tirpale galima išreikšti tokia lygtimi:

$$CH_3COO.C_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH.$$

Bet stipresniems šarmo tirpalams šita lygtis nebetinka.

Kada bromas veikia acetoną, vartojant vandenilio ionus kaipo katalizatorių, tai mes turime tokią reakciją:

$$CH_3COCH_3 + Br_2 + H^{\cdot} \rightleftarrows CH_3COCH_2Br + Br' + 2H^{\cdot}.$$

Šita reakcija ištirta amerikiečio Lapworth'o, kuris parodė, kad jos greitumas visai nepareina nuo bromo koncentracijos. Tokį paradoksą Lapworth'as išaiškino, prileisdamas čionai šias tris reakcijas iš eilės:

1) $CH_3COCH_3 + H^{\cdot} \rightleftarrows CH_3COH{:}CH_2 + H^{\cdot}$ (perėjimas keto-formos į enolinę formą vandenilio ionų poveiky);

2) $CH_3COH{:}CH_2 + Br_2 = CH_3.C(OH)BrCH_2Br$ (bromo veikimas enolinę formą);

3) $CH_3C(OH)BrCH_2Br = CH_3COCH_2Br + HBr$.

Taigi Lapworth'as prileidžia, kad vandens tirpaluose acetonas būna dvejose formose: ketono ir aldehido formoje. Tos formos būna pusiausviros padėtyje. Vandenilio ionų poveiky

keto-forma pamaži pereina į enolinę forma, tuo tarpu kaip enolinė forma reaguoja su bromu beveik akimirka. Taigi iš trijų čia parašytų reakcijų už vis lėtesnė yra pirmoji reakcija, kuri ir nulemia greitumo konstantą. Todel ir atrodo taip, kad bromo veikimas acetoną nepareina nuo bromo koncentracijos.

Etyloksalato hydrolizė irgi galima išreikšti šiomis eilinėmis reakcijomis:

1) $(COOC_2H_5)_2+2H_2O \rightleftarrows \begin{matrix} COOC_2H_5.H_2O \\ | \\ COOC_2H_5.H_2O \end{matrix}$ (hydratacijos reakcija labai greita)

2) $\begin{matrix} COOC_2H_5.H_2O \\ | \\ COOC_2H_5.H_2O \end{matrix} + OH' = \begin{matrix} COOC_2H_5.H_2O \\ | \\ COO'+C_2H_5OH+H_2O \end{matrix}$ (lėta reakcija);

3) $\begin{matrix} COOC_2H_5.H_2O \\ | \\ COO'+OH' \end{matrix} = \begin{matrix} COO' \\ | \\ COO' \end{matrix} + C_2H_5OH+H_2O$ (lėčiausia reakcija.)

Šita reakcija ištirta Skrabal'io, Singer'io ir Pinnow'o, kurie parodė, kad pažymėtų čia trijų eilinių reakcijų greitumai santykiauja kaip 20000:70:5.

Viso proceso greitumą nulemia paskutinė reakcija.

Matematinis nuoseklių arba eilinių reakcijų nagrinėjimas susiduria su beveik nenugalimomis kliūtimis. Duosime čia matematinio metodo taikinimo pavyzdį paprasčiausiam atsitikimui, kada viena molekula A virsta molekula B, o molekula B virsta molekula C: $A \longrightarrow B \longrightarrow C$. Tegu pradžios koncentracija medžiagos A bus a ir tegu per laiką t nuo reakcijos pradžios susidaro y molių B ir z molių C ir pasilieka x molių A. Tad mes turime tokias lygtis:

$$x+y+z=a \quad (1)$$

$$-\frac{dx}{dt}=k_1x \quad (2)$$ (medžiagos A nykimo greitumas arba medžiagos B susidarymo greitumas);

$$+\frac{dz}{dt}=k_2y \quad (3)$$ (medžiagos C susidarymo greitumas).

Iš šitų lygčių seka: medžiagos B kalbamojoje sistemoje akumuliacijos greitumas

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{dx}{dt} - \frac{dz}{dt} = k_1 x - k_2 y \quad (4).$$

Atsižvelgiant į tai, kad pagal pirmą lygtį $a - z = x + y =$ laiku t užsilikęs sistemoje medžiagos A kiekis + esamas tuo laiku sistemoje medžiagos B kiekis, ir integruojant (4) lygtį gaunama tokia lygtis:

$$a - z = a\left(\frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}\right) \quad (5)$$

Čionai $ae^{-k_1 t} = x$.

Lygtis (5) patikrinta šiai reakcijai:

$$H_3PO_3 + K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_3SO_4 + H_3PO_4.$$

Pridėjus HJ tirpalas nusidažo bėrai ir todel viršum parašytą reakciją galima pakeisti šiomis dviemis reakcijomis:

1) $K_2S_2O_8 + 2HJ \rightarrow K_2SO_4 + H_2SO_4 + J_2$.

2) $H_3PO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2HJ$.

Taigi mes čia turime irgi nuoseklias arba eilines reakcijaš. Jos ištirtos Price'o, kuris pirmajai reakcijai nustatė greitumo konstantą $k_1 = 0{,}0065$ (medžiagos A nykimo greitumas), o antrajai reakcijai $k_2 = 0{,}157$ (medžiagos C susidarymo greitumas).

Visa šita reakcija ištirta Federlin'o (žiūr. Zeitsch. physik. Chem. **41**, 565, 1902) iš kurio darbo paimta ši lentelė:

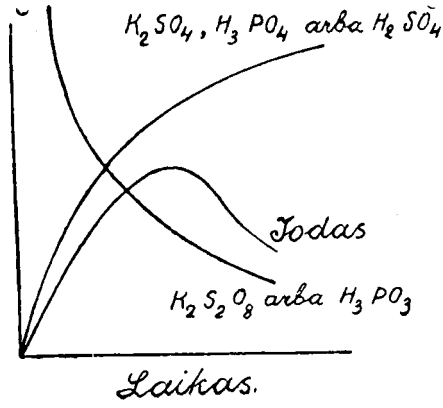
t valand.	Jodo		Persulfato	
	pasteb.	apskait.	pasteb.	apskait.
0,5	4,55	3,44	8,08	9,13
1,0	5,39	4,64	4,89	6,72
2,0	4,18	4,58	2,17	3,64
3,0	2,59	3,68	1,01	1,94

Šioje lentelėje persulfatas atatinka medžiagą A ir tos medžiagos kiekis x laiku t apskaitytas pagal formulę

$$x = ae^{-k_1 t}.$$

Reakcija tarp persulfato ir ortofosforinės rūkšties eina savaimingai labai lėtai. Pridėjus HJ reakcija eina pakankamai greitai, bet tada susidaro jodas kaipo tarpinė medžiaga, taip kad čia jodas atatinka medžiagą B. Tos tarpinės medžiagos kiekis apskaitomas pagal lygtį (5) iš $a - z = x + y$ arba $y = a - z - x$.

Taigi y ir yra jodo apskaitytas kiekis. Kaip rodo lentelė, šitas jodo kiekis iš pradžios auga, pasiekia maksimumą ir paskum vėl puola. Išreikšdami svarstomos reakcijos santykius grafiškai mes gauname kreives, kurias atvaizduoja 1 piešinys. Abscisėmis atidėtas laikas, o ordinatėmis įvairių medžiagų koncentracijos. Pirmoji kreivė liečia medžiagos A nykimą (svarstomojoje reakcijoje medžiaga A atatinka $K_2S_2O_8$ arba H_3PO_3), o antroji kreivė medžiagos C susidarymą (medžiaga C čionai atatinka K_2SO_4 arba H_3PO_4, arba H_2SO_4). Trečioji kreivė kuprota (turi maksimumą) ir liečia tarpinės medžiagos B susidarymą (čionai jodas atatinka šitą tarpinę medžiagą B).

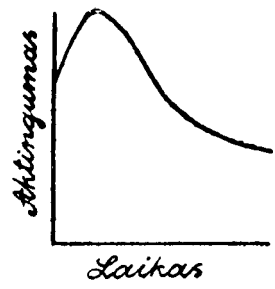


1 p i e š.

Nupieštas čia vaizdas, o ypač tarpinės medžiagos perėjimas per maksimumą, yra labai charakteringas nuoseklioms arba eilinėms reakcijoms. Ypatingai ryškų tokių reakcijų pavyzdį duoda radioaktingų medžiagų transformacija, kur paprastai iš radioaktingos medžiagos A susidaro antra radioaktinga medžiaga B, iš tos trečia C ir t. t. Tiesa, radioaktingos transformacijos liečia jau heterogeninę kinetiką, bet ir čia pravartu duoti tokių reakcijų pavyzdį, kurį mes paimsime iš Rutherford'o ir Soddy tyrinėjimų, liečiančių torio emanacijos susidarymą iš ThX. Šitos transformacijos vaizdą duoda mums ši lentelė:

laikas dienomis	ThX aktingumas
0	100
1	117
2	100
3	88
4	72
6	53
9	29,5
10	25,2
13	15,2
15	11,1

Šitie bandymai buvo atlikti taip. Nedidelis radioaktingo ThX kiekis buvo gautas ant platinos vielos ir aktingumo nykimas buvo sekamas išlydinant šita viela elektriškai užtaisytą elektroskopą. Iš lentelės mes matome, kad šviežiai paruoštas ThX reiškia aktingumo maksimumą pirmos dienos laikotarpy. Išreikšdami šitą transformaciją grafiškai gauname kuprotą kreivę,

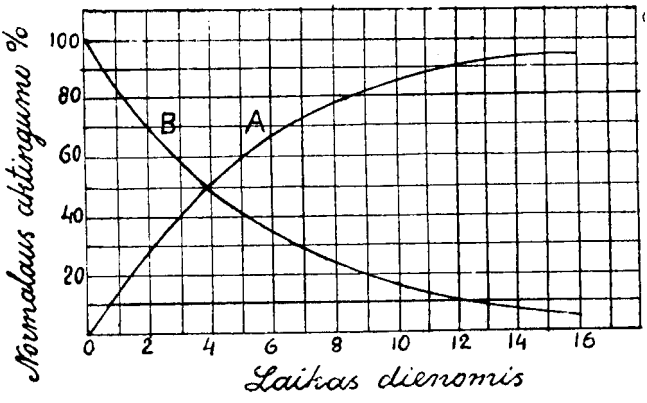


2 p i e š.

kurią atvaizduoja 2 piešinys. Šita kreivė yra panaši jodo kreivei iš 1 piešinio. Kreivės kupra kaip tik yra naujos radioaktingos medžiagos susidarymo įrodymas.

Duosime dar vieną pavyzdį, kurį atvaizduoja 3 piešinys. Čionai kreivė A iliustruoja radio druskos aktingumo atstatymą ir tuo pačiu laiku kreivė B radioemanacijos aktingumo nykimą. Šitai radioaktingai transformacijai charakteringa yra tai, kad bet

kuriuo laiko momentu suma emanacijos aktingumo likučių ir radio druskos atgaivinto aktingumo yra nuolatinis dydis. Kiek nustoja aktingumo radio emanacija, tiek tuo pačiu laiku atstato aktingumo radio druska. Sudedant geometriškai šitas dvi kreives gaunama viena atstojamoji kreivė su kupra, kuri visuomet yra atskiros radioaktingos medžiagos susidarymo įrodymas. Kada toki kreivė turi keletą kuprų, tai reiškia, kad susidaro keletas atskirų radioaktingų medžiagų. Šituo metodu Rutherford'as ir Soddy ir nustatė visą eilę radioaktingų transformacijų, pradėdami uranu, pereidami per radį ir baigdami švinu.



3 p i e š.

Šia proga paminėsime čia dar vieną charakteringą eilinėms reakcijoms dalyką, būtent pradžios sąjudį. Kada mes turime reikalo su izoliuota reakcija, tai reakcijos greitumas paprastai mažėja su laiku ir asimptotiškai pasiekia vertę nulis. Bet dažnai pačioje reakcijos pradžioje konstatuojama greitumo konstantos variacija. Todel šita reakcijos pradžia ir vadinasi pradžios sąjudžiu. Kada tų ar kitų priežasčių trukdomas tos ar kitos medžiagos susidarymas arba skilimas pačioje proceso pradžioje, tai kalbama apie indukcijos periodą. Aišku, kad tasai indukcijos periodas yra tiktai ypatingas pradžios sąjudžio atsitikimas. Indukcijos periodas charakterizuojasi tuom, kad greitumo kreivė kurį laiką pasilieka gulsčia užuot eiti žemyn, o sąjudis charakterizuojasi tuom, kad proceso pradžioje greitumo kreivė kyla

aukštyn ir paskum krinta arba iš pradžios krinta, paskum auga ir vėl krinta.

Indukcijos periodas pirmą syk buvo pastebėtas 1801 metais Cruikshank'o, sekant vandenilio ir chloro susijungimą šviesos poveiky. Iš pradžios veikiant šviesai šita reakcija eina lėtai ir tik per kurį laiką (indukcijos periodas) reakcija darosi ytin greita. Pats terminas „indukcijos periodas" sugalvotas Bunseno ir Roscoe. Dažniausia šito nenormalumo priežastimi būna nuoseklios reakcijos, bet kai kada autokatalizės fenomenas, su kuriuo mums teks pasipažinti vėliau, ir galop yra visa eilė tokių atsitikimų, kur mes nežinome, kame yra kalbamojo nenormalumo priežastys. Tada mes kalbame apie ypatingas kliūtis reakcijai, apie ypatingą pasyvų pasipriešinimą.

Galop užbaigsime šitą § trumpa apžvalga metodų, kuriais sekama reakcijų greitumas, atsimindami, kad greitumo konstanta k visais atvėjais apskaitoma tokiam tirpalui, kurio 1 litras tur 1 gr. mol. medžiagos, imant visuomet de facto koncentracijas.

Norėdami sekti tos ar kitos reakcijos greitumą, mes visuomet iš pradžios tuo ar kitu būdu sudarome nepastovią sistemos padėtį ir sekame tos sistemos kitimą. Dažniausia tokią nepastovią padėtį mes sudarome sumaišydami reaguojančias medžiagas. Jeigu sumaišymo laikas sudaro tik labai mažą dalį viso reakcijos laiko, tai reakcijos greitumas sekamas matuojant tą ar kitą parametrą. Pavyzdžiui, cukraus inversiją galima sekti matuojant tūrio arba tankumo pasikeitimą. Kai kada galima matuoti tirpalo klampumo pasikeitimą arba net ir stingimo temperatūros arba virimo temperatūros pasikeitimą. Kaip jau mes matėme, cukraus inversiją patogu sekti matuojant šviesos poliarizacijos plokštumos sukimo kampą poliarimetru. Tą pačią reakciją galima sekti sekant interferometru cukraus tirpalo lūžimo koeficientą. Aplamai optiški metodai reakcijų greitumui sekti dažnai vartojami. Taip pat galima naudotis tirpalo spalvos kitimu. Galima sekti tirpalo elektrolaidumą. Tokiu būdu Walker'is nustatė greitumo konstantas rūkščių anhydridų hydratacijai ir esterio hydrolizei šarmais. Ir vienu ir kitu atveju susidaro rūkštys, vandenilio ionų koncentracijos auga ir laidumas auga.

Kai kada reakcijos greitumą galima matuoti matuojant atpalaiduojamas dujas. Pavyzdžiui, galima matuoti azoto tūrius kurie susidaro skylant diazo-benzolo-chloridui pagal reakciją:

$$C_6H_5N_2Cl+H_2O=C_6H_5OH+N_2+HCl.$$

Galop galima naudotis acidimetrija ir alkalimetrija, pavyzdžiui sekant esterių hydrolizę, arba jodimetrija sekant, pavyzdžiui, reakciją $H_2O_2+2HJ=2H_2O+J_2$.

Bet, kada mes turime reikalo su labai greitomis reakcijomis, kurios kai kada baigiasi per keletą sekundžių ir net per sekundos dalį, tai reikia griebtis ypatingų priemonių, kad sudarius nepastovią pradžios padėtį. Tokiais atsitikimais paprastai leidžiama du skystimai, kuriuos reikia sumaišyti, labai dideliais greitumais priešingomis kryptimis į tam tikrą sumaišymo kamerą, iš kurios jau mišinys slenka per tam tikrą observacijos vamzdį tam tikru greitumu. Tokiais atvejais koncentracijos atmainos sekamos interferometru, kurio dalį sudaro paminėtas čia vamzdys. Žinant greitumą, kuriuo slenka mišinys, ir atstumą tarp dviejų vamzdžio vietų, galima tiksliai apskaityti laikus tarp atskirų koncentracijos matavimų interferometru. Šituo metodu pasisekė nustatyti reakcijos greitumo konstantą net tokioms reakcijoms, kurių pusę periodo sudaro tik 0,03 sekundžių, t. y. jau labai greitų reakcijų.

Reakcijų greitumas, temperatūra ir spaudimas.

§ 3. Temperatūros įtaka. Arrhenius'o—van't Hoff'o formulė. Spaudimo įtaka. Užsidegimo ir degimo temperatūra. Užsidegimo spaudimas. Ženglanti pirmyn reakcijos banga. Sprogimas ir detonacija. Sprogimo bangos greitumas. Sprogstamų medžiagų struktūra. Technikoje vartojamos sprogstamos medžiagos.

Reakcijos greitumas smarkiai pareina nuo temperatūros, būtent smarkiai didėja kylant temperatūrai. Vidutiniškai galima pasakyti, kad pakilus temperatūrai 10^0 reakcijos greitumas darosi 2-3 syk didesnis. Kadangi kinetiniais sumetimais reakcijos greitumas yra proporcingas molekulų susidūrimų skaičiui, o tasai skaičius bus juo didesnis, juo didesnis molekulų greitumas, tai buvo daromos pastangos dedukcijos keliu remiantis kinetine dujų teorija gauti formulę, išreiškiančią reakcijos greitumo priklausomybę nuo temperatūros, atsižvelgiant į tai, kad kylant temperatūrai mažėja kohezijos jėgos tarp molekulų ir auga molekulių greitumas.

Čia mes duosime vieną iš tokių formulių, kurios autorius yra Meyer'is (žiūr. Meyer, Kinetinė Dujų Teorija):

$$\nu = \left(1 + \frac{C}{T}\right) \cdot \sqrt{2\pi s^2} \cdot \frac{\Omega}{\lambda^3}.$$

Šitoje lygtyje binomas skliaustuose $1 + \frac{C}{T}$ išreiškia kohezijos jėgų įtaka į susidūrimų dažnumą ν. Šitas veiksnis mažėja kylant temperatūrai, nes kohezijos jėgos mažėja. Ω reiškia aritmetinį vidutinį molekulų greitumą, λ^3 reiškia tūrį, kuriame randasi viena molekula ir galiop πs^2 reiškia molekulinės sferos

veikimo skerspiūvį. Taigi kylant temperatūrai del pirmojo veiksnio reakcijos greitumas mažėja, o del antrojo didėja. Vadinasi, gali atsitikti ir taip, kad reakcijos greitumas nepasikeis. Paimsime kraštutinį tobuliųjų dujų atsitikimą. Čia kohezijos jėgos yra lygios nuliui, vadinasi $\frac{C}{T} = 0$, o antrasis veiksnys yra proporcingas absoliutinei temperatūrai T. Taigi šituo atsitikimu, pakilus temperatarai nuo 273° iki 283° susidūrimų dažnumas ir, vadinasi, reakcijos greitumas turėtų padidėti $\frac{283}{273} = 1{,}03$ sykių arba 2-3%. Tikrenybėje gi, kaip mes žinome, reakcijos konstanta, pakilus temperatūrai 10°, didėja 100-200%. Taigi kinetinė teorija neduoda galimybės išaiškinti santykius tarp reakcijų greitumo ir temperatūros.

Kad kinetiniais pagrindais negalima išaiškinti reakcijų greitumo priklausomybės nuo temperatūros, matyti ir iš to, kad, pavyzdžiui, jodas ir natrio tiosulfatas reaguoja akimirka net ir tada, kada tų medžiagų koncentracija yra 0,00001 M, tuo tarpu kaip reakcija tarp jodo ir acetono, vartojant vandenilio ionus kaipo katalizatorių, yra lėta reakcija net ir tada, kada reaguojančių medžiagų koncentracija yra 0,1 N. Taigi tenka padaryti išvadą, kad turint reikalo su lėtomis reakcijomis tiktai labai maža visų susidūrimų dalis veda prie chemiškos interakcijos. Galima manyti, kad del tokios chemiškos interakcijos būtina sąlyga—tai kontaktas tarp molekulų bent tam tikra jų paviršiaus dalimi.

Nesant galimybės nustatyti santykius tarp temperatūros ir reakcijos greitumo kinetiniais samprotavimais belieka naudotis empirine formule. Atidėdami abscisėmis $\frac{1}{T}$, o ordinatėmis reakcijos greitumo naturalinį logaritmą ln v arba greitumo konstantos naturalinį logaritmą ln k, mes gauname tiesią liniją, kurią galima išreikšti tokia lygtimi: $\ln k = C - \frac{a}{T}$ arba dar geriau $\ln k = C - \frac{a}{T} - bT - cT^2$ ... Tai yra grynai empirinės lygtys ir tų lygčių konstantos C, a, b, c nustatomos matuojant tos pačios reakcijos konstantą k įvairiomis temperatūromis. Di-

ferenciuodami tokią empirinę lygtį iš T ir atmesdami 3, 4 ir t.t. narius, gauname tokią lygtį: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{a}{T^2}$, arba priėmus $a = \frac{A}{R}$ rašome šitą lygtį taip:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{R} \cdot \frac{1}{T^2}$$

Tai yra Arrhenius'o — van't Hoff'o lygtis, kurioje A reiškia tam tikrą konstantą. Integruota šita lygtis atrodo taip:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Kinetikoje priimta nustatinėti santykius tarp greitumo konstantų temperatūros intervalui 10°, sakysime 25° ir 35°C. $\left(\frac{k_{35}}{k_{25}}\right)$. Tad Arrhenius'o lygtis, vartojant decimalinius logaritmus, atrodo taip: $2{,}3026 \lg. \frac{k_{35}}{k_{25}} = \frac{A}{1{,}9864} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308}\right)$ arba $\lg \frac{k_{35}}{k_{25}} = \frac{A}{42{,}011}$.

Cukraus inversijai Arrhenius'o konstanta A=26.000. Tad cukraus inversijai $\frac{k_{35}}{k_{25}} = 4{,}13$ (apskaitoma pagal paskutinę integruota lygtį).

Metylacetato hydrolizei šarmu A=10.900 ir pagal paskutinę integruotą lygtį $\frac{k_{35}}{k_{25}} = 1{,}82$. Taigi šitose ribose 4,13—1,82 didėja reakcijų konstanta pakilus temperatūrai 10° atsitikimų daugumoje.

Arrhenius dedukcijos keliu gauna viršum duotą empirinę lygtį, prileisdamas, kad bet kuri medžiaga, sakysime, cukrus, būna pasyvėje ir aktingoje formose ir kad paprastai aktingos formos koncentracija yra labai maža, bet už tat esant pusiausvirai tarp pasyvios ir aktingos formų, aktingos formos koncentracija atsistato akimirka kiekvieną kartą, kada įvyksta pusiausviros perstuma del reakcijos eigos. Taigi Arrhenius'o formulės konstanta A yra ne kas kita, kaip reakcijos šilima pereinant pasyviai formai į aktingą formą. Tokiu būdu 26.000 kalorijų

yra reakcijos šilima, pereinant pasyviam cukrui į aktingą cukrų ir 10.900 yra reakcijos šilima, pereinant pasyviam metylacetatui į aktingą metylacetatą.

Kadangi pasyvios formos koncentracija yra sulyginti labai didelė, o aktingos labai maža, tai į perėjimo konstantą $K = \frac{A_{\text{aktinga}}}{A_{\text{pasyvi}}}$ mažai įtakos turės pasyvės formos koncentracija ir tos koncentracijos pasikeitimai su temperatūra, ir todel galima priimti, kad šita pusiausviros konstanta K visuomet bus proporcinga aktingos formos koncentracijai A. Todel mes turėsime visuomet tokį santykį: $\frac{k_{35}}{k_{25}} = \frac{[A_{35}]}{[A_{25}]}$.

Žodžiu, anot Arrhenius'o temperatūra visų pirma didina aktingos arba reaktingos formos koncentraciją ir tokiu būdu atsiliepia į reakcijos greitumą. Taip pat Arrhenius aiškina ir katalizatoriaus veikimą. Anot jo, katalizatorius sudaro pusiausviros perstumą aktingos formos pusėn ir tokiu būdu didina reakcijos greitumą.

Reikia vienok pasakyti, kad Arrhenius savo hypotezei apie buvimą aktingos ir pasyvės formų, sakysime cukraus, neduoda jokio pagrindo. Be to, turėdami reikalo su cukraus inversija, mes turime čia šias reaguojančias medžiagas: cukrus, vanduo ir katalizatorius (vandenilio ionai). Bet kuriai iš tų trijų medžiagų mes galime prileisti buvimą pasyvės ir aktingos formų. Pavyzdžiui, mes galime prileisti, kad nehydruotas vandenilio ionas yra aktingas, o hydruotas vandenilio ionas yra pasyvus, ir padarius tokį prileidimą gauti Arrhenius'o formulę. Taigi Arrhenius'o teorija nėra paremta tuo ar kitu rimtu faktu, bet yra tik hypotezė ad hoc sudaryta. Be to, negalima sutikti ir su Arrhenius'o nuomone, kad katalizatorius sudaro pusiausviros perstumą tarp aktingų ir neaktingų molekulų, nes tai prieštarauja katalitinio veikimo koncepcijai, einant kuria katalizatorius vienodai pagreitina reakciją viena ir priešinga prasme, nepaliesdamas pusiausviros konstantos. Bet Arrheniuso formulė yra labai tikusi ir vėlesniais laikais ji tapo rimtai pagrįsta.

Kadangi daugumą reakcijų chemikas seka paprastomis temperatūromis, tai, be abejo, infraraudona radiacija turi įtakos į reakcijų eigą. Fotochemijos skyriuje mes susipažinsime su Einšteino dėsniu, kuris sako, kad molekula turi absorbuoti 1

kvantą charakteringos tai molekulei radiacijos, kad ji taptų reaktinga. Iš analogijos su šituo fotochemijos dėsniu Trautz'as mano, kad molekulės darosi reaktingos, absorbavę tam tikrą infraraudonos radiacijos kiekį. Tegu α bus dalis gr. mol. kuri yra pasakytu čia būdu aktyvuota. Tad mes turime formulę, bet našią į Arrhenius'o formulę: $\frac{d \ln \alpha}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$.

Taigi, anot Trautz'o, aktingos arba reaktingos molekulės skiriasi nuo pasyvių molekulių tuo, kad jų vidujinė energija yra didesnė kaip pasyvių molekulių. Todel išeina, kad reakcijos greitumas nepriklauso nuo molekulių susidūrimų skaičiaus, bet yra tiesiog proporcingas tam molekulių skaičiui, kuris pasižymi paminėta čia viršnormine energija. Šitą padidintą energiją Marcelin'as vadina kritine energija ir išreiškia santykius tarp reakcijos greitumo ir temperatūros tokia formule: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$. Šitoje formulėje E reiškia viršnorminę energiją, vadinama energijos kritiniu inkrementu. Ir šita lygtis niekuom nesiskiria nuo Arrhenius'o lygties. Vadinasi, prie tokios lygties galima prieiti išeinant iš visai skirtingų hypotezų. Bet faktas pasilieka faktu, kad aplamai reakcijos greitumas didėja kylant temperatūrai ir kad temperatūrinis koeficientas mažėja kylant temperatūrai.

Su paminėta čia chemiškų reakcijų radiacijos teorija mes smulkiau susipažinsime viename iš sekančių paragrafų. Čia tik paminėsime, kad tos teorijos tikrieji autoriai W. C. Lewis ir Perrin'as taip motyvuoja reikalą atsižvelgti į infraraudoną radiaciją, nagrinėjant santykius tarp temperatūros ir reakcijos greitumo: „Turėdami reikalo su tokia reakcija kaip A_2 2A mes negalime suprasti tos reakcijos eigos, atsižvelgdami tik į molekulių susidūrimą. Mums čia tenka atsižvelgti dar į kitą agentą. Jog čia staiga atsiranda molekulinė grupė 2A tokioje vietoje, kur prieš tai buvo grupė A_2. Atsižvelgdami į tai, kad dalis molekulės A_2, kuri disociuoja bet kuria temperatūra ir bet kuriuo laiku, visai nepareina nuo aktualaus molekulių A_2 skaičiaus tūrio vienete, mes priversti esame padaryti išvadą, kad molekulės A_2 diasociacijos tikimybė visai nepareina nuo tos molekulės susidūrimų skaičiaus su kitomis molekulėmis ir todel pareina nuo kokio tai proceso, kuris vyksta molekulės viduje ir yra surištas su jos struktūra".

Perrin'as ir daro išvadą, kad tas agentas, kuris gali molekulę suskaldyti arba tos molekulės dalis vėl sujungti net ir vakuume, kur negali būti kalbos apie susidūrimus, yra tas pats agentas, kuris verčia termometrą, pakabintą vakuume, priimti tam tikrą temperatūrą. Tai yra bendriausioje to žodžio prasmėje radiacija, izoterminė tam tikromis nuolatinėmis sąlygomis, kuri užpildo molekulės aplinkumą bet kuriuo laiku. Tas agentas yra ir priežastimi to, kad molekulės padėties atmainos visada atatinka temperatūrą.

Mes jau anksčiau matėme, kad perėjimas, sakysime, cukraus iš pasyvės į aktingą formą yra surištas su absorbcija energijos $E = 26.000$ kalorijų, skaitant 1 gr. molekulei.*) Taigi molekulos aktivacija reikalinga yra tokio energijos kiekio, išreikšto ergais: $\frac{26000.4,\ 19.10^7}{6,06.10^{23}} = 1,6.10^{-12}$ ergų.

Pagal kvantų teoriją $E = h\nu$, kur ν reiškia absorbuojamos radiacijos dažnumą. Taigi cukraus molekulė aktivuojasi absorbuodama radiaciją dažnumo $\nu = \frac{E}{h} = \frac{1,6.10^{-12}}{6,55.10^{-27}} = 2,44.10^{14}$. Tai reiškia, kad cukraus molekulę aktivuoja bangos $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.10^{10}}{2,44.10^{14}} = 1,23.10^{-4}$ cm. arba 1,23 mikronų. Tokias bangas mes turime infraraudonoje spektro dalyje, artimiausioje nuo matomos spektro dalies, ir šitas bangas ypatingai smarkiai absorbuoja cukraus tirpalai.

Paminėsime čionai dar, kad Skrabal'is nustatė santykius tarp reakcijos temperatūrinio koeficiento ir tarp susidarymo šilimų įvairių kompleksų, kurie randasi tirpale. Be to, Skrabal'is stengiasi nustatyti santykius tarp temperatūrinio koeficiento iš vienos pusės ir tarp reaguojančių medžiagų prigimties ir struktūros, tarp mediumo ir veikiančių katalizatorių, iš kitos pusės. Jo nuomone, reakcijos greitumo pasikeitimas dėl variacijos vienos iš čia nurodytų kintamųjų mažėja, didėjant tam greitumui. Taigi, anot Skrabal'io, mažo greitumo reakcijos pasižymi dideliu temperatūriniu koeficientu. Be to, jis konstatuoja, kad juo aukštesnis reakcijos laipsnis, juo didesnis tų reakcijų temperatū-

*) Iš Arrhenius'o ir Marcelin'o formulių tapatybės išeina, kad Arrhenius'o konstanta A išreiškiama kalorijomis.

rinis koeficientas. Tarp kitko Skrabal'is ištyrė reakciją tarp jodo iono ir hydroksilo iono sodos ir anglio rūkšties tirpale. Šita reakcija yra labai paini ir 13 laipsnio. Skrabal'is konstatavo, kad pakilus temperatūrai 10^0 reakcijos greitumas didėja 23 sykius. Be to, Skrabal'is parodė, kad turint reikalo su painiomis reakcijomis kai kada galima susidurti net ir su neigiamu greitumo temperatūriniu koeficientu.

Pagal Arrhenius'o hypotezę ir pagal radiacijos teoriją kiekviena reakcija pasižymi savo individualiniu specifiniu temperatūriniu koeficientu, kuris pareina nuo reaguojančios molekulės aktivacijos (nuo reakcijos šilimos, susidarant aktingoms molekulėms iš pasyvių molekulių). Modifikuota Arrhenius'o hypotezė liečia vandenilio ionus kaipo katalizatorių ir priima buvimą aktingų (nehydruotų) vandenilio ionų ir neaktingų (hydruotų) vandenilio ionų. Jeigu būtų taip, tai visas reakcijas greitumo žvilgsniu galima būtų suskirstyti sulyginti neskaitlingomis grupėmis pagal vartojamą katalizatorių. Bet tikrenybėje to nėra. Tarp įvairių chemijos reakcijų greitumo žvilgsniu reiškiasi didžiausia įvairenybė.

Ir Arrhenius'o hypotezės ir radiacijos teorijos pagrindą sudaro veikiančiųjų masių dėsnis klasiškoje formoje, t. y. prilyginant aktingą chemišką masę koncentracijai. Visais tais atvejais, kada reakcijos apsilenkia su veikiančųjų masių dėsniu, manoma, kad stechiometriškos lygtys neatvaizduoja tikros reakcijos eigos. Tokiais atvejais iš reakcijų greitumo konstantų sprendžiama apie jų tikrąjį mechanizmą,

Iš to, kad to paties didumo temperatūros intervalus atatinka tie patys reakcijos greitumo kvocientai, tenka padaryti išvada, kad reakcija, vykstanti prie tam tikros aukštesnės temperatūros dideliu greitumu, vyksta ir prie bet kurios žemesnės temperatūros mažesniu greitumu. Jeigu mas prie tos arba kitos temperatūros nepastebime jokių atmainų sistemoje, tai iš to dar negalima padaryti išvados, kad sistema yra pusiausviroje. Tokiais atvejais galima kalbėti tik apie tariamąją pusiausvirą. Taip, pavyzdžiui, bet kurios rūšies kūras jungiasi žymiai su deguoniu tik pasiekus tam tikrą temperatūrą, kuri vadinasi užsidegimo temperatūra. Šitą temperatūrą galima nustatyt bandymais. Pasirodo, kad ji nėra pastovus dydis ir pareina nuo aplinkybių.

Bet daryti iš čia išvadą, kad prie žemesnių temperatūrų, kaip užsidegimo temperatūra, reakcija sustoja, būtų gal ir netikslu. Yra pakankamai įrodymų, kad net ir kietas anglis paprastomis temperatūromis pamaži jungiasi su deguoniu, vadinasi, pamaži dega. Kitas pavyzdys, tai sakysime, natrio veikimas HCl rūkštį. Paprastomis temperatūromis šita reakcija yra nepaprastai smarki ir triukšminga, bet temperatūra —80°, kaip parodė Pictet, reakcija eina tiek lėtai, kad tik per ilgesnį laiką galima konstatuoti šiokius tokius NaCl pėdsakus.

Jeigu reakcija vyksta atpalaiduodamą šilimą, tai ta šilima, susitaupydama sistemoje, kelia žymiai sistemos temperatūrą, ir todel reakcijos greitumas gali tiek padidėti, kad visa reakcija įvyks per labai trumpą laiką. Tad mes turėsim sprogimą.

Antra vertus, yra ir tokių faktų, kurie rodo, kad puolant temperatūrai reakcijos greitumas mažėja netolydiniai ir darosi lygus nuliui pasiekus tam tikrą temperatūrą. Pavyzdžiui, fosforo užsidegimo temperatūra yra 40°. Užsidegus fosforui vyksta toki reakcija:

$$2P + 5O = P_2O_5.$$

Bet, paprastomis temperatūromis fosforas pamaži oksiduojasi ir sudaro jungini P_2O. Šitas procesas yra susijęs su šviesos emisija, kuri žinoma kaipo fosforescencija (netikslus pavadinimas, geriau būtų pavadinti chemoliuminiscencija). Bet žemiau tam tikros temperatūros fosforencijos fenomenas išnyksta. Vadinasi, šita fosforo oksidacija turi tam tikrą žemutinę temperatūrinę ribą, žemiau kurios reakcija sustoja (reakcijos greitumas darosi lygus nuliui). Be to, Davy jau senai pastebėjo, kad minima čionai lėta fosforo oksidacija su fosforescencijos apsireiškimu turi vietos tik tada, kada parcialinis deguonio spaudimas yra žymiai mažesnis kaip atmosferos spaudimas. Joubert'as smulkiai nagrinėdamas šitą dalyką konstatavo buvimą ribos spaudimo, virš kurio reakcija sustoja. Toksai ribos spaudimas pareina nuo temperatūros. Pavyzdžiui, temperatūra 1,4° ribos spaudimas 355 m/m., o temperatūra 19,2° ribos spaudimas 760 m/m. Virš šitų spaudimų nurodytomis temperatūromis fosforescencija išnyksta, o žemesniais spaudimais fosforescencija pasirodo. Galiop Joubert'as parodė, kad tarp 1,4° ir 19,2° šitas ribos spaudimas yra linijinė absoliutinės temperatūros funkcija. Iš šitų

faktų tenka padaryti išvada, kad fosforo oksidacija turi tam tikrą žemutinę temperatūros ribą. Iš Joubert'o bandymų išeina, kad šita ribos temperatūra yra 8,9° kada deguonio parcialinis spaudimas 529 m/m. Vadinasi, prie nurodyto spaudimo žemiau temperatūros 8,9° fosforo oksidacijos greitumas darosi lygus nuliui. Tas pats reikia pasakyti ir apie mišinio PH_3+O_2 užsidegimą Ir čia reakcija vyksta tik žemiau tam tikro spaudimo, kuris spaudimas yra linijinė temperatūros funkcija.

Užsiimsime dabar aplamai spaudimo įtaka į reakcijos greitumą. Ta įtaka iki šiol yra labai mažai ištirta del sunkenybių realizuoti reakcijas prie didelių spaudimų. Aplamai spaudimo įtaka į reakcijos eigą yra žymiai mažesnė kaip temperatūros įtaka. Bet šiaip jau žinomi atsitikimai, kada spaudimo įvesdinama ta ar kita reakcija. Taip, pavyzdžiui, smūgiu galima sudaryti dinamito sprogimą. Belgijos chemikas Spring'as parodė, kad didelių spaudimų poveiky sunkieji metalai, kaip cinkas arba švinas, jungiasi su siera. Pirmieji tikslūs matavimai šitoje srityje priklauso Roentgenui, kuris parodė, kad padidinus spaudimą 100 atmosferų cukraus inversijos greitumas mažėja 1%. Rothmund'as savo bandymais parodė, kad etylacetato hydrolizės greitumas, vartojant HCl kaipo katalizatorių didėja 3,7% padidinus spaudimą 100 atmosferų. Be to, Rothmund'as parodė, kad spaudimas smarkiau didina silpnų rūkščių katalitinį veikimą kaip stiprių rūkščių.

Kada mes turime reikalo su dujiškomis reakcijomis, tai spaudimo įtaką į reakcijos greitumą aiški: spaudimas didina reaguojančių medžiagų koncentraciją ir todel turi didinti ir reakcijos greitumą. Išreikšti spaudimo įtaką kiekybiniai dujiškų reakcijų srityje irgi lengvas dalykas; taip pat ir praskiestų tirpalų srityje, kurių osmotiniam spaudimui galioja dujų dėsniai.

Reakcijos greitumui mes turime bendrą lygtį:

$$\frac{dC}{dt} = k.\ C_1^{n_1}.\ C_2^{n_2} \ldots = kC^{\Sigma n}.$$

Kadangi einant dujų dėsniais $P=CRT$, tai $C=\frac{P}{RT}$ ir $\frac{dC}{dt} = k\left(\frac{P}{RT}\right)^{\Sigma n}$. Taigi greitumų santykis prie dviejų skirtingų spaudimų p ir P yra:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_p : \left(\frac{dC}{dt}\right)_P = \left(\frac{p}{P}\right)^{\Sigma n} = \left(\frac{p}{P}\right)^N$$

Čionai $\Sigma n = N$ = dalyvaujančiųjų reakcijoje molekulų sumai.

Bet $\frac{dC}{dt}$ liečia transformuotą medžiagos kiekį tūrio vienete per laiko vienetą. Jeigu sistemos tūris V, tai visas per laiko vienetą transformuotas kiekis bus $\frac{dS}{dt} = V.\frac{dC}{dt}$ ir greitumų santykis prie įvairių spaudimų atatinkamai bus:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_p : \left(\frac{dS}{dt}\right)_P = V_p\left(\frac{dC}{dt}\right)_p : V_P\left(\frac{dC}{dt}\right)_P =$$

$$= \frac{V_p}{V_P}\left(\frac{p}{P}\right)^N = \frac{P}{p}\left(\frac{p}{P}\right)^N = \left(\frac{p}{P}\right)^{N-1}.$$

Iš paskutinės lygties aišku, kad monomolekulinių reakcijų (pirmojo laipsnio reakcijų) greitumas visai nepareina nuo spaudimo, nes pirmojo laipsnio reakcijoms N=1 ir N—1=0. Antrojo laipsnio arba bimolekulinių reakcijų greitumas yra tiesioginiai proporcingas spaudimui, nes antrojo laipsnio reakcijoms N=2 ir N—1=1. Ir galop trečiojo laipsnio reakcijoms greitumas yra proporcingas spaudimo kvadratui, nes trečiojo laipsnio reakcijoms N=3 ir N—1=2.

Kad nustačius santykius tarp reakcijos greitumo ir spaudimo praskiestiems tirpalams, galima pasinaudoti Planck'o formule, kuri liečia pusiausviros perstumą spaudimu:

$\frac{d \ln K}{dP} = \frac{\Delta V}{RT}$. ΔV=tūrio pasikeitimas vykstant reakcijai, o $K = \frac{k_1}{k_2}$ (reakcijų greitumų konstantų santykis). Tad Planck'o formulė atrodo taip:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dP} = \frac{\Delta V}{RT} \quad \text{arba} \quad \frac{d \ln k_1}{dp} - \frac{d \ln k_2}{dp} = \frac{V_I - V_{II}}{RT}.$$

Iš čia mes gauname tokią lygtį: $\frac{d \ln k}{dp} = \frac{V}{RT} + A.$

Taigi, jeigu V=0, vadinasi, jeigu vykstant reakcijai praskiestam tirpale tūris nesikeičia, tai $\frac{d \ln k}{dp} = A = \text{const.}$ Tai reiškia, kad to paties didumo spaudimo intervalams mes turime tą patį greitumo konstantų santykį. Taigi tokiais atsitikimais spaudimo įtaka į greitumą yra panaši temperatūros įtakai. Reikia vienok pasakyti, kad šita išvada iš Planck'o lygties nepatikrinta.

Mes jau anksčiau matėme, kad tenka kiekvienai reakcijai pripažinti tam tikrą temperatūrą, žemiau kurios reakcija sustoja, ir tam tikrą spausdimą, aukščiau kurio reakcijos greitumas yra lygus nuliui. Taigi temperatūra ir spaudimas veikia priešingomis kryptimis. Temperatūros pakilimas virš tam tikros žemutinės ribos staiga įvesdina reakciją. Taip pat įvesdina reakciją ir staigus spaudimo sumažėjimas žemiau tam tikros ribos. Tai liečia ne tik fosforo oksidaciją, bet sieros ir arseniko oksidacija. Mišinys PH_3+O_2 sprogsta staiga sumažinus spaudimą. Tas pats reikia pasakyti ir apie mišinį SiH_4+O_2. Perkūnijos dujų užsidegimo temperatūra krinta nuo 620° iki 540° nupuolus spaudimui nuo 760 m/m. iki 360 m/m. Aldehydas nesijungia su deguoniu, jeigu deguonio parcialinis spaudimas didelis.

Del oksidacijos mišinio PH_3+O_2 spaudimas savaimi krinta ir galiop pasiekus tam tikrą žemesnį spaudimą įvyksta sprogimas. Ši lentelė, paimta iš van de Stadt'o darbo, rodo, kaip keičiasi mišinio PH_3+O_2 spaudimas.

laikas val.	spaudimas	spaudimo sumažėjimas per valandą
0	765	4
2	757	3,3
8	737	3,2
12	724	3,1
21	696,5	2,8
25	685,5	3,4
31	665	3,3
34	655	

Puolant spaudimui dar žemiau kaip 655 m/m. įvyksta sprogimas.

Studijuodami reakcijų greitumą mes iki šiol turėjome galvoje tokias reakcijas, kada atmaina tuo pačiu laiku vyksta visa-

me reakcijos mišinyje, o dabar panagrinėsime tokias reakcijas, kurios prasideda arba įvesdinamos tam tikroje mišinio vietoje ir iš tos vietos skleidžiasi per visą mišinį. Tokiais atvejais mes turime arba aukštos temperatūros bangą arba aukšto spaudimo bangą, kurios skleidžiasi per visą mišinį, pakol reakcija pasiekia galą.

Aukštos temperatūros banga arba degimo banga susidaro tada, kada reakcija atpalaiduoja šilimą: atpalaiduota vienoje mišinio vietoje šilima pakelia artimiausio sluoksnio temperatūrą, įvesdina čionai reakciją, vėl atpalaiduoja šilimą ir t. t. Jeigu kartu su šilimos atpalaidavimu reakcija išvysto didelį spaudimą, tai per mišinį dideliu greitumu skleidžiasi sprogimo banga. Degimo banga ištirta Bunzen'o ir kitų. Tokios bangos būtina sąlyga—žemesnė užsidegimo temperatūra kaip degimo temperatūra. Sprogimo banga ištirta Berthelot'o. Dažnai degimo banga pereina į sprogimo bangą, kada vykstant reakcijai turi vietos šilimos ir spaudimo akumuliacija.

Demonstruoti degimo bangos sklidimą ir jos perėjimą į sprogimo bangą galima šiuo Le Chatelier'o bandymu. Imamas stiklo vamzdys 3—4 mtr. ilgio ir 3 cm. diametro. Tas vamzdys padedamas gulščiai ir nuožulniai kampu 5-10°. Per šitą vamzdį leidžiama azoto dvioksido ir anglio bisulfido mišinys, kuris paruošiamas taip: veikiama vario drožlės azoto rūkštimi lyginamojo svorio 1,2, gautas tokiu būdu azoto dvioksidas perplaunamas stipria sieros rūkštimi, kad jį išdžiovinus, ir paskum tasai azoto dvioksidas varomas per mažą buteliuką su anglio bisulfidu. Tokiu būdu paruoštas mišinys leidžiamas iš vieno galo nuožulniai padėto stiklo vamzdžio. Iš pradžios mišinio spalva šiek tiek bėra del azoto peroksido priemaišų. Bet leidžiant šitą mišinį per stiklo vamzdį 1-2 minutes jie darosi skaidrus ir bespalvis. Įsitikinus tokiu būdu, kad visas peroksidas prašalintas iš vamzdžio, dujų srovė sustabdoma ir dujų mišinys padegamas iš aukštesnio vamzdžio galo. Susidaro labai šviesi balta liepsna, kuri vis didėjančiu greitumu slenka išilgai vamzdžio. Tai ir yra degimo banga ir ją tokiu būdu galima sekti. Bet praslinkus liepsnai 1-2 metrus įvyksta sprogimas. Tuomet kaip degimo banga skleidžiasi greitumu kelių šimtų metrų per sekundę, sprogimo bangos greitumas matuojamas kilometrais per sekundę.

Kaip jau pasakyta, degimo banga susidaro visuomet, kada užsidegimo temperatūra yra žemesnė kaip degimo temperatūra. Užsidegimo temperatūra mes vadiname tą temperatūros tašką, prie kurio staiga prasideda reakcija, o degimo temperatūra vadinasi maksimumo temperatūra, kuri pasiekiama pasibaigus reakcijai mišinyje. Šitą degimo temperatūrą galima tiksliai išmatuoti, atliekant deginimą, sakysime, kalorimetrinėje Berthelot'o bomboje ir turint mišinyje, bomboje, Le Chatalier'o pyrometro galą (rutuliuka, kuris susidaro sulydinus platinos vielą su kita viela iš 90 % platinos ir 10 % iridio arba iš 90 % platinos ir 10 % rodio). Tokiu būdu Mallard'as ir Le Chatelier'as išmatavo degimo temperatūras kai kuriems degamiems mišiniams. Pavyzdžiui, jie rado, kad CO degimo temperatūra, kada dega mišinys stechiometriškoje proporcijoje $2CO+O_2$ yra 3200^0, o kada CO dega atatinkamam oro kieky, tai degimo temperatūra yra 2050^0. Šitą degimo temperatūrą galima ir apskaityti, jeigu iš kalorimetrinių bandymų žinoma degimo šilima W. Pažymėsime lyginamąją reakcijos produktų šilimą ženklu S ir prileisime, kad ta lyginamoji šilima nesikeičia su temperatūra. Tad temperatūros pakilimas $\Delta T = \frac{W}{S}$.

Reikia vienok turėti galvoje, kad degimo šilima bus šiek tiek skirtinga, kada mišinys dega kalorimetrinėje bomboje, t. y. taip, kad jo tūris nesikeičia, ir kada tas mišinys dega taip, kad spaudimas nesikeičia, vadinasi, tūris keičiasi. Taigi kalbama apie nuolatinio tūrio degimo šilimą ir apie nuolatinio spaudimo degimo šilimą. Kada degant mišiniui jo tūris didėja (kitaip sakant gr. mol. skaičius didėja), tai reakcijos šilimos dalis virsta darbu $PV=RT=2.290=580$ kalorijų, skaitant 1 gr. mol. ir temperatūrai 17^0. Jeigu degant mišiniui jo tūris mažėja, tai šituo dydžiu 580 kalorijų degimo šilima bus padidinta. Taigi nuolatinio spaudimo degimo šilima reakcijai $2CO+O_2=2CO_2$ yra 68000 kalorijų, skaitant 1 gr. mol. CO, o nuolatinio tūrio degimo šilima bus: 68000—290=67710, nes degant šitam mišiniui jo tūris mažėja (iš 3 gr. mol. gaunama 2 gr. mol., kitaip sakant, iš 1 gr. mol. CO ir $^1/_2$ gr. mol. O_2 gaunama 1 gr. mol. CO_2 ir todel tūris mažėja per $^1/_2$ gr. mol. Todel ir atimama ne 580 kalorijų, o 290).

Šita degimo šilima paprastai mažai keičiasi su temperatūra. Bet degimo temperatūrai apskaityti reikia dar žinoti, kaip keičiasi su temperatūra lyginamoji degimo produktų šilima, atsimenant, kad dujų nuolatinio spaudimo lyginamoji šilima S_p yra 2 kalorijomis didesnė kaip nuolatinio tūrio lyginamoji šilima S_v, skaitant 1 gr. mol. dujų. Taigi, molekulinės dujų šilimos surištos lygtimi: $S_p = S_v + 2$.

Duosime čia pavyzdį CO liepsnos temperatūros apskaitymo, kada ta medžiaga dega ore, vadinasi, kada reakcija $2CO+O_2+4N_2=2CO_2+4N_2$ vyksta esant nuolatiniam spaudimui. Čionai O_2 ir N_2 paimti tokioje proporcijoje, kaip jie yra ore. Degimo šilima CO esant nuolatiniam spaudimui, kaip mes matėme, yra 68000 kalorijų, skaitant 1 gr. mol. CO. Kai del molekulinės šilimos degimo produktų, tai Mallard'as ir Le Chatelier'as CO_2 molekulinei šilimai nuolatinio tūrio duoda tokią formulę: $S_v = 6{,}3+0{,}00564\ t-0{,}00000108\ t^2$. Šita formulė galioja tik iki 2000°.

Virš 2000° ir iki 4000° Berthelot'as ir Vieille CO_2 molekulinei šilimai nuolatinio tūrio duoda tokią empirinę formulę:

$$S_v = 19{,}1+0{,}0015(t-2000)=16{,}1+0{,}0015\ t.$$

Tie patys tyrinėtojai molekulinei azoto šilimai nuolatinio tūrio iki 2000° duoda tokią formulę:

$$S_v = 5+0{,}00062\ t,$$

o virš 2000° iki 4000°

$$S_v = 6{,}7+0{,}0016\ (t-2000)=3{,}5+0{,}0016\ t.$$

Tegu viršum duotos reakcijos mišinio pradžios temperatūra yra 0°. Tad pakilimui 1 gr. mol. CO_2 ir 2 gr. mol. N_2 temperatūros iki 2000° reikia suteikti tokį šilimos kiekį:

$$\int_0^{2000} (8{,}3+0{,}00564\ t-0{,}00000108\ t^2)\ d.t+2\int_0^{2000} (7+0{,}00062\ t)\ d.t=$$

$$=22{,}3t+0{,}00344t^2-0{,}00000036t^3=55480 \text{ kalorijų.}$$

Šitoje formulėje figuruoja ne 6,3 resp. 5, o 8,3 resp. 7 todel, kad mes čia turime reikalo su reakcija nuolatinio spaudimo ir todel privalome imti ir molekulinę šilimą nuolatinio spaudimo,

Kadangi šita reakcija, skaitant 1 gr. mol. CO_2, išvysto 68000 kalorijų, tai pasilieka dar 68000—55480=12520 kalorijų, kad pakelti reakcijos produktų temperatūrą virš 2000°. Pažymėsime šitą galutiną temperatūrą ženklu t. Pasinaudodami Berthelot'o ir Vieille'o formulėmis mes surasime, kad pakėlimui degimo produktų temperatūros nuo 2000° iki t° reikia suteikti 1 gr. mol. CO_2 ir 2 gr. mol. N_2 tokį šilimos kiekį:

$$\int_{2000}^{t}(18{,}1+0{,}0015t)\,d.t+2\int_{2000}^{t}(5{,}5+0{,}0016\,t)\,d.t =$$

$$=29{,}1t+0{,}00235\,t^2-67600.$$

Taigi mes turime lygtį:

$29{,}1t+0{,}00235t^2-67600=12520$ arba $29{,}1t+0{,}00235t^2=80120$, iš kurios seka: t=2322°, vieton bandymu nustatytos 2050°. Skirtumą tarp apskaitytos ir išmatuotos degimo temperatūros tenka aiškinti šilimos nuostoliais degimo metu ir nepakankamai lyginamosios šilimos prie aukštų temperatūrų tikromis vertėmis. Tai tiek del degimo temperatūros.

Su užsidegimo temperatūra dalykai stovi blogiau. Tos temperatūros matavimų vaisiai labai pareina nuo aplinkybių ir todel gaunami skirtingi skaičiai. Pavyzdžiui, Mallard'as ir Le Chatelier'as rado, kad perkūnijos dujos uždarame inde užsidega tarp 500–600°. V. Meyer'is patvirtina šitą rezultatą, bet pastebi, kad nurodytomis temperatūromis jau prasideda degimas, kuris ir turi įtakos į matavimo rezultatą. Kada perkūnijos dujos pamaži varomos per įkaitintą vamzdį, tai tas mišinys neužsidega temperatūra 650°, bet užsidega temperatūra 730°. Helier konstatavo, kad leidžiant perkūnijos dujas per porcelano vamzdį sprogimas įvyksta tik temperatūra 845°.

Visais čia nurodytais atsitikimais, be abejo, didelės įtakos į rezultatą turėjo degamo mišinio kontaktas su kaitinamu kūnu ir neišvengiamas lėtas degimas, kuris turi vietos prieš užsidegimą. Bunzen'o metodas užsidegimo temperatūrai nustatyti yra liuosas nuo šitų klaidų ir todel gal už vis tikslesnis. Tasai metodas remiasi tuom, kad, žengiant pirmyn degimui, degimo temperatūra yra aukštesnė kaip užsidegimo temperatūra. Tam tikrais atsitikimais galima pasiekti tokią padėtį, kad degimas nebežengia

pirmyn. Tokioje padėtyje užsidegimo temperatūra yra lygi degimo temperatūrai. Galima, sakysime, degamą mišinį turėti ilgame vamzdyje ir padegus sekti liepsnos sklidimą tame vamzdyje. Nuosaikiai didinant tos ar kitos mišinio komponentos kiekį pasiekiama tokia padėtis, kada liepsna pasilieka ant vietos. Tokios liepsnos temperatūra ir bus užsidegimo temperatūra. Bunzen'as elgiasi dar paprasčiau. Jis žemina perkūnijos dujų degimo temperatūrą, primaišydamas daugiau deguonio kaip atatinka stechiometrišką proporciją. Jis tokiu būdu nustato, kad mišinyje iš vieno tūrio perkūnijos dujų ir 9,35 tūrių deguonio dar susidaro žengianti pirmyn liepsna. Bet mišinyje iš 1 tūrio perkūnijos dujų ir 10,47 tūrių deguonio žengiančio pirmyn degimo nebėra. Taigi iš čia daroma išvada, kad mišinys iš 1 tūrio perkūnijos dujų ir 9,91 tūrių deguonio yrą ribos mišinys. Šitam mišiniui nurodytu anksčiau būdu mes galime apskaityti degimo temperatūrą. Bunzen'as randa ją lygia 740°. Tai bus ir užsidegimo temperatūra perkūnijos dujų.

Teoretiniu žvilgsniu užsidegimo temperatūros sąvoka nepakankamai aiški. Jeigu prileisti, kaip anksčiau apie tai minėta, kad kiekviena reakcija žemiau tam tikros temperatūros sustoja, tai užsidegimo temperatūra būtų pasiekiama peržengus šitą ribos temperatūrą. Bet savaimi aišku, kad šita ribos temperatūra smarkiai pareina nuo išorinių aplinkybių, nes, pavyzdžiui, degamieji mišiniai, kaip $2CO+O_2$ aplamai neužsidega, jei tuose mišiniuose nėra nei pėdsakų dregmės. Be to, šita riba pareina nuo spaudimo, kaip jau mes matėme anksčiau. Antra vertus, yra faktas, kad lėta oksidacija (lėtas degimas) dažnai vyksta prieš paslekiant užsidegimo temperatūrą. Vykstant tokiam lėtam degimui, akumuliuojasi šilima, kyla temperatūra, reakcijos greitumas didėja ir galiop degimo banga virsta sprogimu. Taigi, skleidžiantis tokiai degimo bangai, tenka skaitytis su šilimos nuostoliais del laidumo, radiacijos ir kitų priežasčių ir su šilimos akumuliacija, kaipo reakcijos pasėka. Taip žiūrint į dalyką, užsidegimo temperatūra pasiekiama tadą, kada šilimos nuostoliai del čia nurodytų priežasčių darosi lygūs reakcijos atpalaiduotai šilimai.

Greta su užsidegimo ir degimo temperatūra labai charakteringas degimo reakcijoms dydis — tai degimo bangos sklidimo greitumas. Šitas dydis galima išmatuoti. Tokius matavimus kai kuriais atvejais atliko Bunzen'as ir Michelson'as. Šiuo me-

todu per ilgą vamzdį 1-2 cm. diametro leidžiama tam tikru greitumu degamas mišinys. Padegus iš vieno galo, liepsna skleidžiasi, sakysime, į priešingą galą. Didinant greitumą galima pasiekti tokią padėtį, kad liepsna sustoja arba biskuti svyruoja, pasistumdama tai į vieną, tai į antrą pusę. Dujų ištekėjimo greitumą iš vamzdžio galima reguliuoti kranu spaustukų pavidale. Kada liepsna sustoja, tai V=uS. Čia V reiškia dujų mišinio $cm.^3$ skaičių, kuris išteka iš vamzdžio per 1 sek., S reiškia vamzdžio skerspiūvį $cm.^2$, o u reiškia dujų srovės greitumą cm. per sekundą. Kad nustačius, kaip pareina šitas greitumas nuo degamo mišinio sudėties, atliekama greitumo bandymai su įvairios sudėties mišiniais. Šios dvi lentelės paimtos iš Michelson'o darbų ir liečia degimo bangos greitumą u mišiniuose $2CO+O_2$ ir $2H_2+O_2$. n reiškia degamos medžiagos nuošimtį mišinyje.

CO ir O_2

n	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
u	30	40	49	58	66	73	80	84	88	91	91	85	70	45	20

H_2 ir O_2

n	19,4	21,8	83,8	86,9
u	121	151	582	447

Šitos lentelės rodo, kad maksimalinis bangos greitumas neatatinka degamo mišinio stechiometriškai proporcijai. Be to, tenka pastebėti, kad Bunzen'o rezultatai nevisuomet sutampa su Michelson'o rezultatais ir kai kada net itin griežtai skiriasi. Pavyzdžiui, Bunzen'as nustato degimo bangai perkūnijos dujose greitumą 34 mtr. per sekundą, tuo tarpu kaip iš duotos čia lentelės maksimumo greitumas išeina 5,82.

Galima išvesti ir tam tikrą formulę degimo bangos greitumui apskaityti. Apskaitoma laikas t, per kurį pasiekiama užsidegimo temperatūra T_e. Šitas laikas pareina nuo degimo temperatūros T_v, nuo užsidegimo temperatūros T_e, nuo degamo mišinio temperatūros T, nuo mišinio šilimos laidumo L ir nuo jo lyginamosios šilimos S. Kadangi sudegusio mišinio sluoksnio temperatūra yra aukštesnė kaip artimiausio dar neužsidegusio sluoksnio, tai pirmasai sluoksnis atiduoda savo šilimą antrajam. Tegu del nurodyto čia šilimos laidumo sudegusio sluoksnio

temperatūra nupuls x gradusų ir neužsidegusio dar sluoksnio temperatūra bus pakelta x^0. Tad temperatūros pakilimą per laiko vienetą mes galime išreikšti tokia diferencine lygtimi:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{L}{S}\left[(T_v - x) - (T+x) \right] = \frac{L}{S}\left[T_v - T - 2x \right].$$

Integruodami šitą lygtį gauname:

$$\ln\left[T_v - T - 2x \right] = -2\frac{L}{S} t + \text{const.}$$

Laiku $t = 0$ ir $x = 0$ ir todel mes turim tokią lygtį $\ln (T_v - T) = \text{const}$... Atimdami nuo šitos paskutinės lygties pirmąją lygtį mes gauname:

$$\ln \frac{T_v - T}{T_v - T - 2x} = 2\frac{L}{S} t,$$

iš kur seka: $t = \frac{S}{2L} \ln \frac{T_v - T}{T_v - T - 2x}$. Taigi per šitą laiką t bus pasiekta užsidegimo temperatūra. Vadinasi, degimo bangos greitumas yra dydis, atvirkščiai proporcingas šitam laikui.

Padegę perkūnijos dujų mišinį mes turėsime degimo bangą, kuri galiop virsta sprogimo banga. Šita pastaroji skleidžiasi daug didesniu greitumu per mišinį kaip pirmoji. Sprogimo bangą mes visuomet gausime degamam mišiny, jeigu sprogdinsime tame mišinyje nedidelį fulminato kiekį. Taip pat padegę piroksiliną mes turėsime sulyginti ramų ir labai gražų degimą. Bet susprogdinę piroksiline nedideli fulminato kiekį mes gausime smarkų sprogimą, kuris smarkiai suardys pagrindą. Toksai sprogimas vadinasi detonacija. Bet ir staiga padidintu spaudimu ir aplamai smūgiu galima padaryti tokį sprogimą. Visais tokiais atvejais susidaro sprogimo banga, kuri dideliu greitumu (1000—3000 metr. per sekundą) skleidžiasi per dujų mišinį arba pe medžiagą. Iš to, kas čia pasakyta, aišku, kad tame pačiame mišinyje mes galime sudaryti arba sprogimo bangą arba degimo bangą.

Iš analogijos su užsidegimo temperatūra ir degimo temperatūra mes čia kalbame apie užsidegimo spaudimą ir degimo spaudimą. Pirmasis yra toksai spaudimas, kuriuo pasiekiama

užsidegimo temperatūra, o antrasis yra toksai spaudimas, kuris išsivysto sprogstant medžiagai uždarame inde., vadinasi taip kad tūris nesikeičia. Sprogimo banga susidaro visais tais atvejais, kada užsidegimo arba uždegimo spaudimas yra mažesnis kaip degimo spaudimas. Remiantis dujų dėsniais nesunku šitą užsidegimo spaudimą apskaityti. Jeigu dujos staiga spaudžiamos, tai jų temperatūra kyla ir mes turime tada žinomą santykį adiabatiniai stovio atmainai:

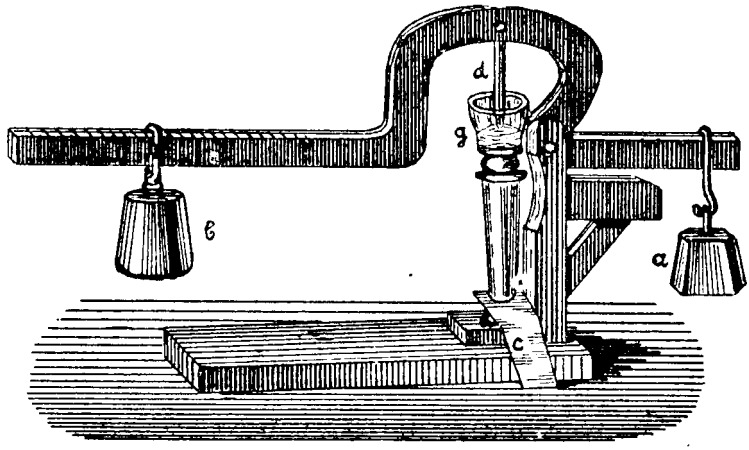
$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{k-1}$$

Čionai T_1 reiškia absoliutinę dujų mišinio pradžios temperatūrą, v_1 atatinkąs tą temperatūrą dujų tūris ir p_1 jų spaudimas. T yra dujų temperatūra jas staiga suspaudus, v atatinkąs tai temperatūrai tūris ir p spaudimas, k reiškia žinomą nuolatinio spaudimo ir nuolatinio tūrio lyginamųjų šilimų santykį. Priimsime $T_1=273$ (0^0C.) ir $p_1=1$ atmosf. ir pažiūrėsime, koksai spaudimas p išeina mišiniui $2CO+O_2$. Mes jau anksčiau matėme, kad šito mišinio užsidegimo temperatūra nustatyta tarp 650^0 ir 730^0. Taigi mes turime:

$$\frac{650+273}{273} = p^{0,41} \text{ ir } \frac{730+273}{273} = p^{0,41}$$

Tokiu būdu mes gauname p=19,5 atmosf. arba p=23,9 atmosf. Tai ir bus tas spaudimas, kuriuo pasiekiama užsidegimo temperatūra, kitaip sakant, tai bus spaudimas, kurį išvysto reakcija, sakysime, sprogimo reakcija. Šitą spaudimą galima išmatuoti, pavyzdžiui, Bunzen'o aparatu, kurį atvaizduoja 4 piešinys. Mes čia turime iš storo stipraus stiklo cilinderį, kuris užpildomas sprogstamu mišiniu. Tasai cilinderis hermetiškai uždaromas gerai prišlifuotu metališku dangteliu, kuris prispaudžiamas stiftu d. Ta stiftą veikia svirtis, apsunkinta svoriais b ir a. Svoris a fiksuotas, o svoris b ant kito svirties peties galima patalpinti toliau arba arčiau nuo svirties ašies ir tokiu būdu keisti spaudimą, kuris veikia dangtį. Viršutinė cilinderio dalis g iki pusės užpildyta vandeniu. Į apatinę cilinderio dalį įlydytas trumpas platinos štiftas, kuris liečia staniolės juostelę c. Be to, ant cilinderio dugno randasi nedidelis gyvsidabrio sluoksnis. Jeigu dabar sujungti staniolę c ir svirties metališką petį su Rumkorf'o in-

duktoriaus poliais, tad per dujų mišinį cilindery peršoks kibirkštė ir dujų mišinys bus susprogdintas. Jeigu tokiu būdu išvystytas spaudimas bus mažesnis kaip svirties spaudimas į dangtį, tai dujų mišinys sudegs be ypatingo triukšmo. Jeigu gi išvystytas sprogimo spaudimas bus didesnis kaip svirties spaudimas, tai vanduo su dideliu triukšmu bus išmuštas iš viršutinės cilinderio dalies, pakilus dangčiui aukštyn. Taigi šituo Bunzen'o aparatu galima nustatyti spaudimo ribas, kuriomis, iš vienos pusės, dar vyksta ramus degimas, o iš antros turi vietos tikras sprogimas. Atkartojant panašius bandymus tas ribas galima tiek priartinti



4 pieš.

viena prie kitos, kad iš dviejų tokiu būdu nustatytų spaudimų galima paimti aritmetinį vidutinį dydį ir laikyti jį sprogimo spaudimu. Del mišinio CO ir O_2 stechiometriškais santykiais Bunzen'as savo aparatu nustatė viršspaudimą degimui (perteklį spaudimo prieš atmosferos spaudimą) 10,2 atmosf. ir sprogimui 10,04 atmosf. Vidutiniškai viršspaudimą nustatė 10,12 atmosf. Taigi imant domėn dar atmosferos spaudimą mes gauname spaudimą 11,12 atmosferų kaipo įvesdinantį reakciją.

Šitas spaudimas galima ir apskaityti. Visų pirma apskaitoma temperatūra t, kuri bus atsiekta įvykus sprogimui uždarame inde, sakysime kalorimetrinėje bomboje. Kadangi mes čia turime reakciją nuolatinio tūrio, tai atpalaiduota šilima čia bus

$W_v = 67710$ kaip jau anksčiau parodyta, skaitant 1 gr. mol. CO. Reakcijos produktui CO_2 įšildyti iki 2000° reikės suteikti tokį šilimos kiekį:

$$\int_0^{2000} (6{,}3 + 0{,}00564t - 0{,}00000108t^2)\, d.t =$$
$$= 6{,}3t + 0{,}00282t^2 - 0{,}00000036t^3 = 21000.$$

Čia mes imame molekulinę šilimą CO_2 nuolatiniam tūriui, nes mes čia turime nuolatinio tūrio reakciją.

Taigi įšildymui CO_2 virš 2000° mes turime šilimos 67710—21000=46710 kalorijų. Tegu pasiekta temperatūra bus t. Kad pašildyti iki tos temperatūros virš 2000° CO reikia suteikti tokį šilimos kiekį:

$$\int_{2000}^{t} (16{,}1 + 0{,}0015t)\, d.\, t = 16{,}1t + 0{,}00075t^2 - 35200.$$

Taigi $16{,}1t + 0{,}00075t^2 = 35200 + 46710 = 81910$ ir $t = 4247$.

Jeigu mišinio $2CO + O_2 = 2CO_2$ spaudimas buvo 1 atmosfera, tai įvykus reakcijai nuolatinė temperatūra tasai spaudimas turi sumažėti iki $^2/_3$ atmosferų, nes čia iš 3 molekulų susidaro 2 molekulos. Bet kadangi temperatūra pakils 4247°, tai mes turėsime del šito temperatūros pakilimo tokį spaudimą:

$$\frac{2}{3}\left(1 + \frac{4247}{273}\right) = 11 \text{ atm.}$$

Vadinasi, apskaitymo rezultatai beveik sutampa su Bunzen'o bandymais nustatytu rezultatu.

Bet pavartoję adiabatinio stovio atmainos formulę $\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{k-1}$ mes gavome anksčiau šitam įvesdinančiam reakcijos spaudimui nuo 20 iki 24 atmosferų, vadinasi beveik 2 syk daugiau. Del šito skirtumo Mallard'as ir Le Chatelier'as pastebi, kad vartodami Deprez'o spaudimo indikatorių, jiedu dažnai gaudavo pereinamuosius spaudimus, žymiai aukštesnius

kaip 11 atmosferų, ir aiškina šitą dalyką tuom, kad jau suspaustuose sluoksniuose nepasiekus dar reakcijos spaudimo prasideda reakcija ir tai atsiliepia į reakcijos spaudimą. Pavyzdžiui, Dixon'as konstatavo, kad stiklo vamzdžiai, kurie išlaiko 25 atmosferų spaudimą, sutrupinami smulkiais milteliais mišinio $2CO+O_2$ sprogimo banga, tuo tarpu kaip tie patys vamzdžiai išlaiko paprastą degimo bangą. Todel atsižvelgiant į tą spaudimą, kuris išvystomas suspausto mišinio sluoksnio degimu, gaunama nuosakiai didėjąs pereinamasai vietinis spaudimas, kurio viršutinę ribą galima nustatyti prileidžiant, kad iš pradžios atatinkamas mišinio sluoksnis suspaudžiamas iki 19,5 atm., kad pasiekus užsidegimo temperatūrą 650° C., ir kad dabar įvyksta sprogimas, kuris ir pakelia temperatūrą dar 4247°. Tokiu būdu galutinis maksimumo spaudimas būtų:

$$\frac{2}{3}\ 19{,}5\left(1+\frac{4897}{273}\right) = 245{,}7\ \text{atm.}$$

Kaip jau pasakyta, sprogimo bangos greitumas yra itin didelis. Tasai dydis įvairiems sprogstamiems mišiniams išmatuotas Berthelot'o tokiu būdu: švino vamzdys 5 m/m. diametro ir 40 metrų ilgio buvo apvyniotas spyruoklio pavidalu apie medinį cilinderį. Abudu šito vamzdžio galai buvo aprūpinti kranais, kurių pagalba vamzdys buvo užpildomas tuo ar kitu sprogstamu mišiniu. Viename vamzdžio gale buvo padėta nedidelė fulminato kapsulė 0,01 gr. svorio, kuri buvo padegama elektros kibirkštimi Sprogimo banga, pasiekusi kitą vamzdžio galą, sutrupina staniolės juostelę ir tokiu būdu pertraukia elektros srovę. Laikas tarp srovės įvesdinimo ir jos pertraukimo buvo matuojamas Le Boulangé'o chronometru. Taigi padalinus 40 mtr. į šitą laiką, dažnai apie $^1/_{1000}$ sekundos dalį, ir gaunamas sprogimo bangos greitumas. Duodame čia ištrauką iš Berthelot'o matavimų visai eilei sprogstamų mišinių (ištrauka paimta iš Berthelot'o veikalo „Sur la force des matiéres explosives" 1883, pusl. 118, 2 tomai). Šitoje lentelėje pažymėtos tik degamosios dujos. Prie jų visais atvejais buvo primaišomas deguonis stechiometriškoje proporcijoje.

	Išmatuota	Askaityta
Vandenilis	2831	2810
Acetylenas	2660	2482

	Išmatuota	Apskaityta
Etylenas	2517	2210
Cyanas	2490	2195
Etanas	2483	2363
Metanas	2427	2287
Anglio monoksidas	1940	1900

Sprogimo bangos greitumo apskaitymai padaryti čia pagal Clausius'o lygtį $V=29{,}354\sqrt{\frac{T}{d}}$. Šita lygtis suriša sprogimo bangos greitumą ir molekulų transliacijos greitumą sprogimo temperatūra T, kuri Berthelot'o apskaitoma iš reakcijos šilimos ir iš reakcijos produktų šilimos talpumo nuolatinio tūrio, kaip jau anksčiau parodyta. d reiškia reakcijos produktų tankumą, išreikštą oro normalinio tankumo žvilgsniu.

Lentelė rodo, kad tarp bandymu nustatytų greitumų ir apskaitytų greitumų skirtumai nedideli, bet visais atvejais apskaityti greitumai mažesni kaip išmatuoti greitumai. Reikia, vienok, pasakyti, kad sprogimo bangos sklidimo mechanizmas nevisai aiškus dar ir šiandien. Detonacija (sprogimas) skiriasi nuo deflagracijos (paprastas degimas) dar ir tuom, kad pati sprogimo reakcija ir jos galė pareina nuo pradinio impulso, nuo būdo, kuriuo įvesdinamas sprogimas. Berthelot'as įrodė tai savo bandymais. Be to, Berthelot'as įrodė, kad detonacijos banga yra superpozicija dviejų bangų: vienos bangos, kuri skleidžiasi garso greitumu, ir antros, kuri skleidžiasi žymiai didesniu greitumu. Šita pastaroji banga ir yra tikra reakcijos banga. Aplamai Berthelot'as turi didžiausių nuopelnų sprogstamų medžiagų ištyrime ir jų sutvarkyme. Kartu su Berthelot'u reikia paminėti jo draugus ir bendradarbius Le Chatelier'ą, Mallard'ą ir Vieille. Charakteringas sprogimo reakcijai dydis yra išvystytas sprogimo spaudimas $P=\frac{V_2}{V_1}(1+\alpha t)$. Čia t reiškia reakcijos pasiektą maksimumo temperatūrą, V_1 reiškia pradžios tūrį ir V_2 reiškia tūrį, pasiektą įvykus sprogimui, vadinasi tada, kada dujiški sprogimo produktai gali plėstis esant nuolatiniam 1 atm. spaudimui. Iš šitos formulės aišku, kad P negali būti labai didelis turint reikalo su dujiška sprogstama medžiaga, nes dujiškoms reakcijoms

santykis $\frac{V_2}{V_1}$, sakysime, temperatūra 0°, dažnai yra lygus vienetui, kai kada 2-3 syk didesnis už vienetą ir kai kada net mažesnis už vienetą. Bet toksai santykis gali būti labai didelis, kada mes turim sprogstamą medžiagą kondensuotoje formoje, t. y. skystoje arba kietoje būklėje, ir tada sprogimo išvystytas spaudimas P irgi gali būti labai didelis. Taigi praktiškos reikšmės ir teturi tik skystos ir kietos sprogstamos medžiagos.

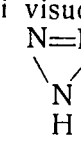
Aplamai sprogstamos medžiagos, kaip jau pasakyta, charakterizuojasi tuom, kad jos staiga išvysto didelius spaudimus. Taigi tokios chemiškos reakcijos, kurios vyksta atpalaiduodamos daug šilimos su dideliu greitumu ir yra surištos su žymiu tūrio padidėjimu, yra sprogimo reakcijos.

Paliesti čia dalykai ankštai surišti su temperatūros ir spaudimo įtaka į reakcijų greitumą. Užbaigdami šitą straipsnį paliesime trumpai ir sprogstamų medžiagų struktūros ir klasifikacijos klausimą, prisilaikydami van't Hoff'o (žiūr. Vorlesungen über Theoretische und Physikalische Chemie von J. H. van't Hoff, puslap. 94—104). Van't Hoff'as suskirsto visokias sprogstamas medžiagas į tris grupes: 1) paprastos sprogstamos medžiagos, 2) sprogstamieji mišiniai ir 3) praktiškai taikinamos sprogstamos medžiagos.

Sprogstamos medžiagos struktūros žvilgsniu pasižymi elektroneigiamų atomų arba elektroneigiamų radikalų gausingumu Todel kalbama apie ypatingai įtemptus ryšius tarp molekulos dalių. Iš tikrųjų, paprastų sprogstamų medžiagų susidarymo šilima yra neigiamas dydis. Pavyzdžiui, skystas ozonas O_3 yra paprasta sprogstama medžiaga. Susidarant 1 gr. mol. ozono iš deguonio, absorbuojasi 36000 kalorijų šilimos. Ozono struktūra , tuo tarpu deguonio molekulos struktūra O=O. Einant elektrónine valentingumo teorija (žiūr. prof. Čepinskis, Elektroninė valentingumo teorija, puslap. 41) dvilinkis ryšys tarp deguonio atomų sudaro pastovesnę sistemą kaip vienlinkis ryšys. Tas pats reikia pasakyti ir apie vandenilio peroksidą, kurio struktūrą galima išreikšti taip: . Taigi ir čia mes tu-

rime vienlinkį ryšį tarp deguonio atomų, vadinasi turime nepastovią sistemą. Vandenilio peroksido susidarymo šilima yra —33000 kalorijų. Tais pačiais sumetimais ir acetylo peroksidas bus sprogstama medžiaga, nes jo strūktūra toki:

$$(C_2H_3O)O—O(C_2H_3O).$$

Toliau, dvilinkis ryšys tarp dviejų azoto atomų irgi visuomet yra sprogstamos medžiagos pažymys. Pavyzdžiui,  azoto vandenilio rūkštis) yra smarki sprogstama medžiaga, lygiai ir diazo junginiai yra sprogstamos medžiagos, pavyzdžiui diazo benzolo nitratas $(C_6H_5)N=N(ONO_2)$. Toliau, trilinkis ryšys tarp anglio atomų yra sprogstamos medžiagos požymys. Pavyzdžiui, acetilenas $HC \equiv CH$ ir sidabro acetilidas $AgC \equiv CAg$ yra smarkiai sprogstamos medžiagos, lygiai kaip ir poliacetileno derivatai.

Visais tokiais atvejais mes turime molekulas su nepakankamai neutralizuotais ir subalansuotais atomų ryšiais ir todel turime įtemptą metastabilę padėtį, kuri mažiausio impulso takoje pereina į labiau subalansuotą ir pastovesnę padėtį.

Iš kitų paprastų sprogstamų medžiagų paminėsime čia tik SbH_3, AsH_3, NO, NCl_3, NS, NSe, C_2N_2, CS_2. Visos šitos medžiagos yra endoterminiai junginiai ir turi didelį palinkimą sprogti. Galiop reikia dar paminėti kaipo paprastas sprogstamas medžiagas nitro junginius ir nitratus, iš vienos pusės, ir chloratus ir perchloratus, iš kitos pusės.

Pereinant prie sprogstamų mišinių, visų pirma tenka atkreipti dėmesio į elementų mišinius, pavyzdžiui vandenilio ir deguonio mišinys arba vandenilio ir chloro mišinys. Ryšiai tarp tos pačios rūšies atomų molekulėje yra įtempti ir todel sumaišant molekulės su tokiais ryšiais susidaro palinkimas sudaryti naujus pastovesnius ryšius tarp atomų. Tokius pastovesnius ryšius mes ir turime molekulėse H_2O ir HCl Tokios rūšies yra mišiniai metalų ir halogenų arba metalų ir deguonio, arba metalų ir sieros. Bet prie sprogstamų medžiagų mes šitų mišinių nepriskaitome, nes reakcijos produktai čia visais atvejais yra kieti kūnai. Taip pat mišinys kieto anglio ir dujiško deguonio nėra sprogstamas mišinys, nepaisant to, kad reakcija $C + O_2 = CO_2$

paliuosuoja 97000 kalorijų. Bet mišinys iš kieto anglio ir skysto deguonio (kitaip sakant, anglio milteliai, impregnuoti skystu deguoniu) yra labai svarbi šių dienų sprogstama medžiaga.

Toliau eina tokie binariniai mišiniai, kurie yra sudaryti iš 3 elementų A, B ir C, pavyzdžiui AB+C. Jeigu ryšiai tarp A ir B gali atsipalaiduoti su žymaus šilimos kiekio paliuosavimu ir jeigu gali susidaryti junginys AC arba BC taip pat su dideliu šilimos kiekio paliuosavimu, tai toksai mišinys bus sprogstama medžiaga. Vadinasi, mes čia turime atomų persigrupavimą taip, kad susidarytų sistemos su pastovesniais ryšiais. Pavyzdžiui, $NO+H_2=N+H_2O$. Azoto oksidas NO yra endoterminė medžiaga ir skyla paliuosuodama 22000 kalorijų, skaitant gr. molekulai, o vandenilis jungiasi su deguoniu, sudarydami vandenį ir paliuosuodami 69000 kalorijų, taip kad parašyta čia reakcija iš viso atpalaiduoja 91000 kalorijų.

Kitas pavyzdys tai azoto vandenilio rūkšties ir deguonio mišinys: $2N_3H+{}^1/_2\ O_2=3N_2+H_2O$. Azoto vandenilio rūkštis yra endoterminis junginys ir gali skilti į elementus, atpalaiduodamas 62000 kalorijų, skaitant 1 gr. mol. Taigi parašytos čia reakcijos šilimos efektas yra: 2.62000+69000=193000 kalorijų.

Tokiais pat sumetimais tenka laikyti sprogstamais mišiniais CS_2+3O_2 ir $C_2H_2+{}^5/_2\ O_2$. Ypatingai smarkiai veikiąs sprogstamas mišinys yra acetileno ir ozono mišinys: $C_2H_2+{}^5/_3\ O_3=2CO_2+H_2O$. Acetilenas yra endoterminė medžiaga ir jo susidarymo šilima yra —53000 kalorijų, skaitant 1 gr. mol. Taip pat ozonas yra endoterminė medžiaga ir jo susidarymo šilima yra —36000 kalorijų, o CO_2 yra egzoterminė medžiaga su susidarymo šilima +97000 kalorijų per gr. molekulą. Taigi parašytos čia raakcijos atpalaiduota šilima yra:

$$53000+{}^5/_3.36000+2.97000+69000=376000.$$

Kas čia pasakyta apie tokius mišinius, kurių susidaryme dalyvauja 3 elementai, tenka atkartoti ir apie tokius mišinius, kurių susidaryme dalyvauja 4 elementai, pavyzdžiui dviejų dujiškų medžiagų mišinys AB+CD. Jeigu junginiai AB ir CD yra endoterminiai ir iš jų gali susidaryti junginiai AC+BD arba AD+BC su didelių šilimos kiekių atpalaidavimu, tai toksai mi-

šinys yra dar smarkesnė sprogstama medžiaga, kaip mišinys, kurio sudaryme dalyvauja tik 3 arba 2 elementai. Labai smarkiai veikiančio ir pavojingo sprogstamo mišinio pavyzdys yra mišinys acetileno ir chloro suboksido $4Cl_2O+C_2H_2=3Cl_2+2HCl+2CO_2$. Chloro suboksidas yra endoterminė medžiaga ir skyla į elementus, paliuosuodama 18000 kalorijų, skaitant 1 gr. mol. Taip pat acetilenas yra endoterminė medžiaga ir skildamas paliuosuoja 53000 kalorijų per gr. molekulą. HCl susidarymo šilima yra 22000 kalorijų per gr. molekulą ir CO_2 yra 97000 kalorijų per gr. mol. Taigi viršum parašytos reakcijos šilimos efektas yra:

$$2.22000+2.97000+4.18000+53000=363000 \text{ kalorijų.}$$

Nurodyti čia sprogstami mišiniai neturi praktiškos reikšmės vien del to, kad jie per daug smarkiai veikia ir juos sunku kontroliuoti, o antra del to, kad tai yra dujiški mišiniai ir todel su jais nepatogu manipuliuoti. Praktiškos reikšmės turi tik skystos arba kietos sprogstamos medžiagos arba tokių skystų ir kietų sprogstamų medžiagų mišiniai. Visų pirma transportas ir manipuliacija tokių sprogstamų medžiagų yra daug patogesnis dalykas ir, be to, sprogstant tokiai kondensuotai medžiagai tūrio padidėjimas yra žymiai didesnis ir todel išsivysto žymiai didesnis spaudimas, kaip sprogstant dujiškai medžiagai. Pažymėsime sprogstamos medžiagos tūrį raide V_1, o įvykus sprogimui susidariusių dujų tūrį raide V_2 ir sprogimo absoliutinę temperatūrą ženklu T. Tad sprogimo spaudimas $P=\frac{V_2}{V_1}.\alpha T$. Turėdami reikalo, sakysime, su mišiniu H_2+O įvykus sprogimui tūris mažėja, taip kad $\frac{V_2}{V_1}=\frac{2}{3}$ vandens susidarymo reakcijai. Prileisdami, kad sprogimo temperatūra T=4000, mes gauname: $P=^2/_3.0{,}00366.4000=9{,}78$. Taigi čia išvystytas spaudimas yra tik 10, tuo tarpu sprogstant pyroksilinui santykis $\frac{V_2}{V_1}=1000$. Taigi vien tik perėjimas iš kietos būklės į dujišką čia jau išvysto didelį spaudimą, kuris spaudimas dar padidės del antro nario viršum duotoje formulėje. Prileisdami, kad reakcijos temperatūra čia 3000°, mes turėsime spaudimą apie 11000 atmosferų.

Iš praktiškai vartojamų kietų sprogstamų mišinių pažymėsime čionai jau senai žinomą paprastą paraką. Tai yra salietros, sieros ir anglio mišinys tokia proporcija:

$$2NO_3K+S+3C=3CO_2+K_2S+N_2.$$

Nurodytos čia komponentos sumalamos milteliais, gerai sumaišomos ir dar del kontakto tarp komponentų pagerinimo mišinys šiek tiek aptirpinamas. Šitame mišinyje mes turime tokios struktūros salietrą: —O—K. Vadinasi, čionai mes turime smarkiai įtemptus ryšius tarp deguonio ir azoto, kurie, paveikus tam tikram impulsui, lengvai atsipalaiduoja ir tokiu būdu suteikia progos atomų persigrupavimui. Antra vertus, turime smarkiai degamas medžiagas — anglį ir sierą. Vadinasi, visos sprogstamumo sąlygos čionai išpildytos. Reikia, vienok, pasakyti, kad padegus šitą mišinį gaunama degimo banga, o sprogimo banga čionai nesusidaro. Bet detonuojant šitą mišinį fulminatu susidaro sprogimo banga. Šitas parakas patogus ir tuom, kad jo veikimo smarkumą galima kontroliuoti, sudarant mišinį smulkesniais arba didesniais grūdeliais, kitaip sakant, keičiant kontakto paviršių.

Iš praktiškai vartojamų skystų sprogstamų mišinių mes jau anksčiau paminėjome kieto anglio ir skysto oro mišinį. Paminėsime čia dar kitą mišinį, kuris daug vartojamas dantų gydytojų del anestezijos. Tai yra mišinys iš 30% eterio ir 70% vandenilio peroksido. Tai yra labai smarkiai veikiąs sprogstamas mišinys, bet nepavojingas ir su juo labai patogu manipuliuoti.

Trečią praktiškai vartojamų sprogstamų medžiagų grupę sudaro įvairių kompleksų junginiai su įtemptais ryšiais. Pavyzdys — parakas be dūmų. Kadangi ryšiai tarp anglio atomų pasižymi inertingumu, tai įvedimas anglio atomų kompleksų į molekulą duoda progos sutaupyti didelius slaptos energijos kiekius.

Prie junginių, kuriuose mes turime kompleksą su įtemptais ryšiais, priklauso ir amonio perchloratas NH_4ClO_4. Bet tai yra labai pavojinga sprogstama medžiaga, nes nepasiduoda jokiai kontrolei.

Už vis dažniau praktiškai vartojamose sprogstamose me-

džiagose atsikartoja kompleksas $-C-O-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$. Komplikuotus junginius su tokiais kompleksais mes vadiname nitratais arba nitro junginiais. Pavyzdys — nitroglicerinas $C_3H_5(ONO_2)_3$ ir nitro celuloza $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$. Tarp deguonio ir azoto nitro grupėje ryšiai yra labai įtempti ir be to deguonis turi progos jungtis su vandeniliu ir su angliu. Taigi, tokiomis sąlygomis lengvai įvyksta atomų persigrupavimas.

Nitroglicerinas yra pavojinga sprogstama medžiaga. Be to, tai yra skysta medžiaga ir su ja nepatogu manipuliuoti. Žinomas Švedijos inžinierius Alfredas Nobelis sugebėjo suvaldyti nitrogliceriną. Jis adsorbavo nitrogliceriną kalnų militeliais (Kieselguhr, daugiausia SiO_2) ir pagamino tokiu būdu dinamitą, t. y. kietą sprogstamą medžiagą. Ji nesprogsta nuo sutrenkimų ir gali būti susprogdinta fulminatu. Taigi su ja patogu manipuliuoti ir nepavojinga didelius tos medžiagos kiekius transportuoti.

Nitroceluloza arba sprogstamoji medvilnė nėra pavojinga, nepaisant to, kad kai kada savaimi detonuoja, ypač kada ji nepakankamai išvalyta. Presuota ji vadinasi pyroksilinu. Padegtas pyroksilinas dega labai efektingai ir greitai, bet be sprogimo. Sprogdinant pyroksiline nedideli fulminato kiekį jis detonuoja ir reiškia smarkiai ardantį efektą. Dažnai vartojamas nitrocelulozės ir nitroglicerino mišinys, kuris yra labai panašus į labai tirštą medų arba želatiną ir todel vadinasi sprogstamoji želatina. Tai yra irgi nepavojinga ir labai patogi manipuliuoti sprogstama medžiaga.

Už vis smarkiau panašūs nitro junginiai veikia tada, kada juose yra pakankamai vandenilio ir anglio, kad su jais galėtų susijungti visas deguonis. Pavyzdys — glykol nitratas

$$CH_2(ONO_2)CH_2(ONO_2)=2CO_2+2H_2O.$$

Bet jau alkoholių nitratai turi vandenilio perteklį. Pavyzdžiui, metyl-alkoholio nitratas $H_3CONO_2=CO+H_2O+H+N$ arba nitro glicerinas

$$CH_2(ONO_2)CH(ONO_2)CH_2(ONO_2)=3CO_2+2H_2O+H.$$

Nitro celulozėje tasai degamo elemento perteklis yra dar didesnis. Šita prasme tikrieji nitro junginiai yra veiklesni. Jie turi

kompleksą $>C-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$. Vadinasi, čionai anglio atomas C, užuot dalintis savo ryšiais su deguoniu, yra tiesioginiai susirišęs su azoto atomu. Iki šiol nepasiseke pagaminti dinitro acetileno NO_2CCNO_2. Bet tai būtų viena iš smarkiausiai veikiančių sprogstamų medžiagų pagal reakciją: $NO_2CCNO_2=2CO_2+N_2$. Tokios pat rūšies yra trinitro benzolas $C_6H_3(NO_2)_3$. Bet jis jau veikia silpniau kaip veiktų dinitro acetylenas, nes jame deguonio sulyginti mažiau kaip dinitro acetylene. Trinitro benzolo sprogimo reakcija toki:

$$C_6H_3(NO_2)_3=6CO+3H+3N.$$

Vadinasi, nepakanka deguonio, kad visai sudeginti anglį ir vandenilį.

Iš tikrųjų nitro junginių turi praktiškos reikšmės kaipo sprogstama medžiaga pikrino rūkštis, dažnai vadinama tai lyditu, tai melinitu ir kitaip. Jos formulė: $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Tai yra gražios geltonos spalvos kietas kūnas. Sprogimo reakcija:

$$C_6H_2(NO_2)_3OH=6CO+H_2O+H+3N.$$

Vadinasi ir čia deguonio kiekis nepakankamas pilnam degamų elementų sudegimui. Kad vartoti kaip sprogstamą medžiagą pikrino rūkštis aptirpinama. Tokiu būdu jai suteikiama kompaktinė forma.

Galiop paminėsime čionai sidabro ir gyvsidabrio fulminatus Tai yra ciano rūkšties sidabro ir gyvsidabrio druskos tokios struktūros:

$$N\equiv C-C \begin{smallmatrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow Ag_2 \end{smallmatrix} \text{ arba } N\equiv C-C \begin{smallmatrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow Hg \end{smallmatrix}$$

Čia mes turime įtemptus ryšius tarp anglio, azoto ir deguonio atomų ir be to dar tarp anglio atomų ir metalo atomų. Taigi šitos medžiagos veikia ypatingai smarkiai ir jos vartojamos kaipo viršum aprašytų sprogstamų medžiagų detonatoriai. Tai yra labai pavojingos medžiagos. Dar smarkiau veikia gyvsidabrio fulminatas, todel kad gyvsidabris yra laki medžiaga, tuomet kaip sidabras nelaki medžiaga.

Homogeninė katalizė.

§ 4. Priemaišų pėdsakų įtaka į reakcijos greitumą. Katalizė. Tarpininkavimo teorija. Ostwald'o ir Arrhenius'o pažiūros. Indo medžiagos įtaka į reakcijos greitumą. Mediumo įtaka. Poliarinė homogeninės katalizes teorija. Medžiagos aktivacija ir radiacijos teorija. Vandenilio ir hydroksilo ionai kaipo katalizatoriai. Neutralių druskų efektas. Dualistinė katalizės teorija. Kiti kationai ir anionai kaipo katalizatoriai. Neigiama katalizė. Perstumos teorija. Autokatalizė. Techniški homogeninės katalizės taikinimai.

1794 metais anglė Fulhame pastebėjo, kad mišinys $2CO+O_2$ negalima padegti, jeigu tame mišinyje nėra vandens garų pėdsakų. Ji aiškino vandens garų pėdsakų reikšmę CO degimui tuom, kad iš pradžios reakcija CO ir vandens garų susidaro vandenilis in statu nascendi, kuris paskum ir jungiasi su deguoniu, taip kad vėl susidaro vandens garai. Taigi, anot Fulhame, CO degimas susideda iš šių dviejų reakcijų:

1) $2CO+2H_2O \rightarrow 2CO_2+4H.$

2) $4H+O_2 \rightarrow 2H_2O.$

Taigi šitos dvi reakcijos yra tolygios reakcijai: $2CO+O_2=2CO_2$. Vadinasi, čionai nedidelis vandens garų kiekis pasilieka pasibaigus reakcijai toks pats, koksai jis buvo iš pradžios. Todel atrodo taip, kad vandens garai stechiometriškai nedalyvauja reakcijoje, o tik pagreitina reakciją tam tikra kryptimi.

Išdėstyta čia Fulhame nuomonė buvo patvirtinta 1880 metais Dixon'o, kuris parodė, kad kaitinant CO ir vandens garus visuomet susidaro vandenilis ir kad tas vandenilis, reaguodamas su deguoniu, atstato vėl vandenį. Taigi čia vandens garai lošia lig tarpininko vaidmenį reakcijai $2CO+O_2$.

Tolimesniais šitos reakcijos tyrinėjimais Dixon'as parodė, kad pagreitinimui minimos čia reakcijos galima vieton vandens garų pasinaudoti ir kitų dujiškų medžiagų pėdsakais, jeigu tik tų medžiagų sudėtinę dalį sudaro ir vandenilis. Pavyzdžiui CO lengva padegti ir degimas eina labai sparčiai, jeigu mišinys $2CO+O_2$ turi pėdsakus H_2S, arba C_2H_4, arba NH_3, arba C_5H_{10}, arba HCl. Visos paminėtos čia priemaišos veikia kaip vandens garai ir visos tos medžiagos, kaitinamos, duoda vandenilį in statu nascendi. Antra vertus, priemaišos tokių dujų, kaip SO_2, CS_2, C_2N_2, CCl_4 neturi jokios įtakos į CO degimą.

Šiandien manoma, kad beveik visos chemiškos reakcijos vyksta vandens akyvaizdoje, nes ore ir ant indų stiklo paviršiaus, kuriuose vyksta reakcijos, visuomet yra drėgmės. Jeigu prašalinti iš reaguojančių mišinių drėgmės pėdsakus, tai aplamai reakcijos nevyksta. Pavyzdžiui, metalas natris, įkaitintas net iki raudonos kaitros, visai nereaguoja su chloru, jeigu tik tas chloras yra visiškai sausas Geležis nerudyja sausame ore, bet drėgmės pėdsakai smarkiai pagreitina rudžių susidarymą ant geležies paviršiaus. Sausame deguonyje galima destiliuoti metalus natrį ir kalį: jokio susijungimo su deguoniu nepastebima. Visa tai įrodyta Baker'io bandymais. Be to, Baker'is įrodė, kad su sausu degunniu net ir aukštomis temperatūromis nereaguoja anglis, siera, boras ir fosforas. Antra vertus, Baker'is parodė, kad selenis, teluras, arsenas ir stibis vienodai lengvai reaguoja kaip su drėgnu deguoniu, taip ir su sausu deguoniu. Paminėsime čia dar, kad visai sausas HCl nereaguoja su metalais natriu ir aluminiu, su sidabro nitratu ir su amoniaku. Tas pats reikia pasakyti apie mišinį $2H_2+O_2$. Jeigu tame mišinyje nėra vandens garų pėdsakų, tai jo negalima padegti net ir temperatūra 1000°. Bet jeigu tame mišinyje turėti platinos vielą ir kaitinti ją elektros srove, tai pasiekus raudonos kaitros laipsnį tasai mišinys sprogsta. Galima būtų ir daugiau tokių pavyzdžių čia nurodyti. Pridursime tik, kad į reakcijų greitumą aplamai turi didelės įtakos priemaišos prie reakcijų mišinių nedideliais kiekiais įvairių pašalinių medžiagų. Faktas yra, kad dažniausia švarūs chemiškai tyri reagentai arba visai nereaguoja tarp savęs arba reakcija vyksta sulyginti lėtai. Tų ar kitų pašalinių medžiagų pėdsakai smarkiai pagreitina reakciją.

Nuo Bercelius'o laikų, t. y. nuo XIX amžiaus pradžios aprašyti čia efektai žinomi kaipo katalitiniai efektai, ir pašalinių medžiagų pėdsakai, kurie, nedalyvaudami stechiometriškai reakcijose, smarkiai pagreitina įvairias reakcijas, tapo Bercelius'o pavadinti katalizatoriais.

Bercelius'as priskiria tiems katalizatoriams ypatingą specifinį veikimą. Bet vėlesniais laikais Ostwald'as neigia tokį specifinį veikimą ir prilygina katalizatoriaus veikimą tepalo veikimui: tepalas mažina trinimą ir tokiu būdu palengvina judėjimą. Ir katalizatorius prašalina tam tikras kliūtis, įvairius pasyvius pasipriešinimus, kurie trukdo reakciją ir tokiu būdu palengvina tai reakcijai pasiekti pusiausviros padėtį. Taigi, anot Ostwald'o, jeigu reakcija savaimi neina, tai ir katalizatorius nesugebės tokios reakcijos pavaryti. Jeigu reakcija savaimi eina, nors ir labai lėtai, tai pavartojus tą ar kitą katalizatorių, reakcija eis sparčiau ir greičiau pasieks pusiausviros padėtį. Bet laisvos energijos atmaina, pasiekant šitą pusiausviros padėtį, bus ta pati su katalizatoriu ir be katalizatoriaus, tiktai su katalizatoriu pusiausviros padėtis bus pasiekta žymiai greičiau. Anot Ostwald'o tikras katalizatorius vienodai pagreitina tiesioginę reakciją ir reakciją priešinga kryptimi ir todel neturi įtakos į pusiausviros konstantą. Žodžiu sakant, tikras katalizatorius nesudaro pusiausviros perstumos. Reikia vienok pasakyti, kad šita Ostwald'o pažiūra nesuderinama su visais žinomais mums faktais ir be to nei kiek nenušvečia katalitinių reakcijų mechanizmo. Ir anksčiau paminėta tarpininkavimo teorija (laikinų tarpinių medžiagų susidarymo teorija) nieko nepasako apie reakcijų mechanizmą, ypač, kad visai neatsižvelgia į tai, kokios reikšmės turi katalizatorius energijos mainai tarp aplinkumos ir reaguojančio mišinio arba tarp reaguojančio mišinio komponentų.

Nurodyti čia Ostwald'o teorijos silpnumai paskatino Arrhenius'ą paskelbti jau praeitame § mūsų trumpai paliestą aktivacijos teoriją. Pagal Arrhenius'ą visokios molekulos normalioje būklėje yra pasyvios ir paprastai reakcijos vyksta tik tarp tokių molekulų, kurios tuo ar kitu būdu aktivuotos. Taigi, anot Arrhenius'o, katalizatoriai kaip tiktai ir yra tokie molekulų aktivatoriai, ir šita prasme yra labai esminiai veiksniai reakcijos procese. Bet ir Arrhenius'as nieko nesako apie aktivacijos mecha-

nizmą ir neduoda aiškių nurodymų apie ypatumus tų medžiagų, kurios veikia kaipo katalizatoriai. Šituos klausimus mes paliesime smulkiau kiek vėliau. Čia tik pridursime, kad kartu su Ostwald'o nuomone šiandien stipriai atstovaujama ir priešinga nuomonė apie tai, kad visos chemiškos reakcijos reikalingos yra katalizatorių ir kad be katalizatorių savaimi aplamai reakcijos nevyksta.

Bet ne tik ivairios priemaišos nedideliais kiekiais turi žymios įtakos į reakcijos eigą ir greitumą. Tokios įtakos turi ir pačių indų medžiaga, kuriuose laikomas reaguojantis mišinys ir aplamai mediumas, kuriame vyksta reakcija. Taigi indo sienų ir mediumo įtaka irgi yra katalitinė. Pavyzdžiui, stiklo inde reakcija $C_2H_4+Br_2$ $C_2H_4Br_2$ temperatūra 0^0 vyksta tik ant indo sienų, jeigu mišinys visai paliuosuotas nuo drėgmės. Jeigu stiklo indo sienos iš vidaus apklotos parafino sluoksniu, tai nėra jokios reakcijos tarp etyleno ir bromo. Antra vertus, jeigu indo sienas iš vidaus apkloti stearino rūkšties plonu sluoksniu, tai temperatūra 0^0 etylenas ir bromas jungiasi tarp savęs daug sparčiau kaip ant stiklo paviršiaus (reikia atsiminti, kad ant stiklo paviršiaus mes visuomet turime kondensuotą drėgmę). Visai tai įrodyta Norrisch'o bandymais.

Didelė mediumo reikšmė reakcijai įrodyta klasiškais bandymais žymaus rusų chemiko Mykalojaus Menšutkino (žiūr. Zeitschr. Physik. Chem., 6, 41, 1890). Tasai tyrinėtojas sekė įvairiuose tirpintuvuose, kaip veikia etyljodidas trietyl aminą, t. y sekė įvairiuose tirpintuvuose šios reakcijos greitumą:

$$C_2H_5J+(C_2H_5)_3N\rightarrow(C_2H_5)_4NJ.$$

Ši lentelė yra ištraukta iš Menšutkino darbo ir duoda greitumo konstantas minimai reakcijai įvairiuose tirpintuvuose. Greta su greitumo konstantomis parodytos ir tirpintuvų dielektrinės konstantos.

Tirpintuvas	Greitumo konst.	Tirpintuvo dielektr. konstanta
Ksylenas	0,00287	2,6
Benzolas	0,00584	2,6
Etyl alkoholis	0,0366	21,7
Metyl alkoholis	0,0516	32,5
Acetonas	0,0608	21,8
Benzyl alkoholis	0,133	10,6

Taigi mes matome, kad kalbamos čia reakcijos greitumas benzylalkohole yra daugiau kaip 20 kartų didesnis kaip benzole. Be to, mes matome, kad aplamai reiškiasi paralelizmas tarp reakcijos greitumo ir mediumo dielektrinės konstantos. Galima manyti, kad elektriški efektai lošia tam tikrą vaidmenį, bet išreikšti tai tam tikra taisykle, kaip norėjo Nernst' as ir Thomson'as, negalima, nes yra labai griežtų išimčių. Pavyzdžiui, amonio cianato perėjimas į ureą vyksta beveik 30 sykių greičiau etyl-alkohole kaip vandeny, nepaisant to, kad vandens dielektrinė konstanta beveik 4 syk didesnė kaip etyl-alkoholio dielektrinė konstanta. Taigi aišku, kad reakcijos greitumas pareina ne vien nuo tirpintuvo fizinių savybių, bet yra specifinė reaguojančių medžiagų savybė. Taip pat negalima išaiškinti viršum duotoje lentelėje pažymėtų skirtumų mediumo klampumu, nes, pavyzdžiui, benzolas ir benzyl-alkoholis pasižymi beveik tuo pačiu klampumu, tuo tarpu reakcijos greitumas benzyl-alkoholy yra beveik 22 sykiu didesnis kaip benzole. Aplamai tirpintuvo įtaka į reakcijos greitumą nėra šiandien galutinai nustatyta. Galima pasakyti tik tiek, kad tirpintuvas sudaro pusiausvyros perstumą, keičia pusiausviros padėtį ir tuom katalitinis tirpintuvo efektas griežtai skiriasi nuo tikro katalizatoriaus veikimo.

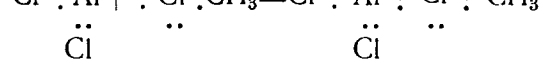
Grįžtant prie katalizės mechanizmo, tenka pastebėti, kad dažniausiai katalizatoriais būna ionai ir aplamai poliarinės molekulės, t. y. padarai su žymiais elektromagnetinio lauko likučiais. Tokie padarai arba tiesiog jungiasi su reaguojančiomis molekulėmis arba sudaro tų reaguojančių molekulių deformaciją. Ir vienu ir kitu atveju silpnina ryšius tarp molekulės atomų ir tokiu būdu sudaro įtemptą metastabile molekulės padėtį (žiūr. prof. Čepinskis, Elektroninė valentingumo teoriją, pusl. 38-40, 52, 81-87). Bet toki deformuota reaguojančios molekulės padėtis yra toliau nuo pusiausviros ir todel pasižymi didesniu energijos kiekiu. Taigi išeidami iš katalizatoriaus poliaringumo mes prieiname prie reaguojančių molekulių aktivacijos, kuri yra tame, kad molekulė, absorbuodama energiją, pakeliama į aukštesnę energijos lygmę. Energijos mainai tarp aplinkumos ir reaguojančios medžiagos tarpininkauja katalizatoriaus dėka savo poliaringumui. Tokiu būdu katalizatoriaus poliaringumo teorija yra ankštai susijusi su William'o Mc. Lewis'o chemiškų reakcijų radiacijos teorija, apie

kurią jau paminėta praeitam § ir kuri bus smulkiau išdėstyta paskutiniame šio veikalo §.

Taigi katalizatoriaus poliaringumas dažnai būna priežastimi laikinų tarpinių medžiagų, vadinamų molekulinių arba kompleksinių junginių, susidarymo. Tuo būdu pakeliamas vieno arba net ir abiejų reakcijos dalyvių aktingumas ir reakcija įvyksta Tokis kompleksinių junginių susidarymas kai kada niekuo nesiskiria nuo koordinacijos (žiūr. Elektroninė valentingumo teorija, puslap. 65) ir be abejo tokios rūšies mechanizmas veikia žinomojo Friedel'io ir Kraft'o sintezes reakcijoje, kurioje sausas aluminio chloridas veikia kaipo katalizatorius:

$$C_6H_6+CH_3Cl+AlCl=\underset{\text{toluenas}}{C_6H_5.CH_3}+HCl+AlCl_3$$

Einant koordinacijos teorija mes čia turime iš pradžios susijungimą aluminio chlorido ir metyl chlorido:



ir jau paskum šitas kompleksas reaguoja su benzolu, atstato $AlCl_3$ ir duoda tolueną.

Antra vertus ir reakcijos dalyviai gali iš pradžios sudaryti kompleksą, kuris katalizatoriaus įtakoje skyla ir duoda naujas molekulių rūšis. Manoma, kad tokios rūšies yra etylacetato hydrolizė veikiant H^+ kaipo katalizatoriui:

1) $CH_3COOC_2H_5+H_2O=CH_3COOC_2H_5.H_2O$,
2) $CH_3COOC_2H_5.H_2O+H^+=CH_3COOH+C_2H_5OH+H^+$.

Pirmoji iš parašytų reakcijų yra labai greita, bet binarinio junginio (esterio ir vandens) pusiausviros koncentracija yra labai maža. Antroji reakcija yra sulyginti lėta. Tai taip atrodo esterio hydrolizės mechanizmas, jeigu laikyti H^+ katalizatorium. Bet, jeigu veikia HCl kaipo katalizatorius, tai tada iš pradžios susidaro net ternarinis kompleksas $CH_3COO\ C_2H_5.H_2O.HCl$, kuris jau paskum duoda progos persitvarkyti atomų grupėms. taip kad susidaro rūkštis CH_3COOH, alkoholis C_2H_5OH ir atsistato katalizatorius HCl.

Taigi ir indo medžiagos ir aplamai mediumo įtaką į reakcijos greitumą reikia aiškinti tuom, kad indo medžiaga ir mediu-

mas duoda progos susidaryti nors ir nedideliais kiekiais tokioms medžiagoms, kurios pasižymi poliaringumu arba net ir tiesioginiai indo medžiagos molekulos, arba mediumo molekulos kaipo poliaringi padarai gali veikti katalitiniai. Šita prasme labai charakteringas yra dalykas, kad tie ionai (poliaringi padarai), kurie sudaro tirpintuvą, dažniausiai ir būna katalizatoriais. Visiems žinomas faktas, kokios didelės reikšmės reakcijai turi tirpintuvas, pavyzdžiui vanduo, daugybei chemiškų reakcijų. Galima manyti, kad vandens katalitinis veikimas yra vaisius paeiliui vandens ionizacijos ir vandens molekulės atstatymo iš ionų.

Kadangi vandenilio ir hydroksilo ionai lošia labai svarbų vaidmenį homogeninėje katalizėje, tai apsistosime ties tų ionų veikimu kiek ilgiau. Perėjimas atropino į hyoscyaminą, glukozės į manozę arba fruktozę, diacetonalkoholio į acetoną ir galiop muilinimo reakcija smarkiai pagreitinamos hydroksilo ionų. Antra vertus, vandenilio ionai veikia kaipo katalizatorius cukraus inversijos, esterių ir laktonų hydrolizės, muilinimo ir kitose reakcijose. Kad paminėtose reakcijose kaipo katalizatorius veikia vandenilio ionai, įrodyta jau antrame skyriuje (pusiausviros mokslas) paminėtais ten Arrhenius'o bandymais, kurie rodo, kad įvairių rūkščių izohydriniai tirpalai vienodai pagreitina tokias reakcijas, kaip cukraus inversija ir esterio hydrolizė, ir kad aplamai veikiant įvairioms rūkštims kaipo katalizatoriai jų veikimas yra proporcingas jų laidumui arba jų disociacijos laipsniui, kitaip sakant, vandenilio ionų koncentracijai. Be to, Arrhenius'as parodė, kad pridedant prie silpnų rūkščių tų rūkščių druskų, jų katalitinis veikimas mažėja, nes rūkščių disociacijos laipsnis mažėja, vadinasi, mažėja vandenilio ionų koncentracija. Bet ypatingai ryškų įrodymą vandenilio ionų katalitinio veikimo duoda diazoacto esterio skilimas po įtaka vandenilio ionų, nuodugniai ištirtas prof. Bredig'o ir jo mokinių:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH.COOC_2H_5 + H_2O + H^+ \rightleftarrows OH.CH_2.COOC_2H_5 + N_2 + H.^+$$

(Curtius 1883 metais pirmutinis parodė, kad vanduo skaldo diazoacto esterį, bet nuodugniai ir kiekybiniai šita reakcija buvo ištirta tik 1907 metais Bredig'o ir Fraenkel'io, žiūr. Zeitsch. physik. Chem., 1907).

Reakcija sekama, atskaitant laikas nuo laiko biuretėje azoto tūrį ir energingai maišant reaguojantį tirpalą, kad išvengus persotinimo azotu.

Ši lentelė, paimta iš Bredig'o ir Fraenkel'io darbų, rodo, kad vartojant įvairias rūkštis kaipo katalizatorius visais atvejais katalitinis veikimas yra proporcingas vandenilio ionų koncentracijai.

Rūkštis	Rūkšties koncentr. gr. mol. litrui	C_{H+}	Greitumo konstanta k temper. 25°	Proporcingumo veiksnys $F=\frac{k}{C_{H+}}$
Azoto	0,00182	0,00182	0,0703	38,7
	0,000909	0,000909	0,0364	38,0
Pikrino	0,000909	0,000909	0,0356	39,2
m-nitro	0,000364	0,000364	0,0140	38,3
benzojinė	0,00990	0,00168	0,0632	37,7
Fumarinė	0,00364	0,00146	0,0571	39,1
Gintaro	0,00909	0,000724	0,0285	38,5
Acto	0,0182	0,000563	0,0218	38,7
			Vidut. dydis	38,5

Taigi aišku, kad mes čia turime reikalo su paprasta vandenilio ionų katalize, nes visoms lentelėje parodytoms rūkštims santykis $\frac{k}{C_{H+}}$ yra tas pats. Tas pats galima įrodyti ir pridedant prie katalizuojančios rūkšties jos druskos, sakysime pridedant prie acto rūkšties natrio acetato. Tokiu būdu mes mažinsime acto rūkšties disociaciją, vadinasi mažinsime vandenilio ionų koncentraciją ir todėl atatinkamai mažinsime reakcijos greitumą. Remdamiesi masių veikimo dėsniu, kuris galioja silpnoms rūkštims, mes iš anksto galime apskaityti, koki bus vandenilio ionų koncentracija pridėjus tiek ir tiek natrio acetato. Ši lentelė paimta irgi iš Bredig'o ir Fraenkel'io darbų, duoda tokių bandymų ir apskaitymų vaisius.

Acto rūkšies koncentracija	Natrio acetato koncentracija	C_{H^+} apskait.	Greitumo konst. k temper. 25°	$F=\frac{k}{C_{H^+}}$
0,0909	0	0,00127	0,0500	39,4
	0,00227	0,000584	0,0234	40,0
	0,00455	0,000351	0,0144	40,9
	0,00909	0,000192	0,0008	41,7
0,0182	0,000909	0,000276	0,0109	39,3

Šia proga pastebėsime, kad diazoacto esterio skilimas gali būti pavartotas tam, kad tiksliai kiekybiniai nustatyti vandenilio ionų koncentraciją, ypač amfoterinių elektrolitų tirpaluose.

Atsimenant, kad kationai ir anionai labai lengvai jungiasi su tirpintuvo molekulomis, kyla klausimas, kas veikia kaipo katalizatorius, H^+ ar $(H.H_2O)^+$. Kadangi $H^+ + NH_3 = NH_4^+$ nereiškia jokio katalitinio efekto, tai manoma, kad ir vandenilio ionas, susijungęs su vandeniu, irgi neveikia katalitiniai. Be to, reakcija $H^+_{dujos} + nH_2O \rightleftarrows (H.nH_2O)^+$ paliuosuoja 262000 kalorijų, skaitant 1 gr. mol. Taigi asociuoto su vandeniu vandenilio iono energija yra žymiai mažesnė kaip laisvo vandenilio iono energija. Todel Lapworth'as ir mano, kad susijungęs su vandeniu vandenilio ionas neveikia katalitiniai. Bet, antra vertus, vandens tirpaluose tokių laisvų ionų yra labai maža. Vadinasi, labai maži katalizatoriaus kiekiai pagreitina reakcijas. Be to, Lapworth'as įrodė, kad įvairių reakcijų organiniuose tirpintuvuose greitumas žymiai mažėja, pridėjus nedidelį kiekį vandens. Šitą irgi galima išaiškinti tik tuom, kad del susijungimo su vandeniu mažėja kiekis laisvų vandenilio ionų, veikiančių kaipo katalizatorius toms reakcijoms. Taigi, kalbant apie paralelizmą tarp rūkščių laidumo ir jų katalitinio veikimo nereikia užmiršti, kad jų laidumas visų pirma pareina nuo kompleksinių ionų koncentracijos, tuo tarpu kaip katalitinis veikimas pareina nuo laisvų ionų koncentracijos.

Aplamai keičiant tirpintuva ir katalizuojančią rūkštį gaunama labai įdomūs rezultatai. Pavyzdžiui, Dawson'as ir Powis

parodė, kad reakcija tarp acetono ir jodo vyksta 1000 kartų greičiau vartojant kaipo tirpintuvą alkoholį ir kaipo katalizatorių HCl, kaip tuo atveju, kada vartojama kaipo tirpintuvas vanduo, paliekant ir vienu ir kitu atveju koncentracijos reaguojančių medžiagų ir katalizatoriaus be atmainos; arba nurodytos reakcijos greitumas vandeny yra tas pats, ar mes vartosime kaipo katalizatorių HCl ar CCl_3COOH. Bet alkohole HCl veikia 200 sykių smarkiau kaip trichloracto rūkštis. Antra vertus, monochloracto rūkštis ir dichloracto rūkštis veikia pusėtinai kaipo katalizatoriai vandens tirpaluose, bet nereiškia jokio katalitinio efekto alkoholio tirpaluose.

Išdėstyta čia laisvo vandenilio iono katalitinio veikimo hypotezė daro suprantamu vadinamą neutralių druskų efektą. Mes matėme, kad pridėjimas prie silpnos rūkšties jos druskos mažina rūkšties katalitinį veikimą todel, kad mažina rūkšties disociaciją ir, vadinasi, vandenilio iono koncentraciją. Bet pridėjimas prie stiprios rūkšties jos druskos dažniausiai stiprina tos rūkšties katalitinį veikimą. Kadangi neutralių druskų ionai, ypač kationai, smarkiai jungiasi su vandeniu, tai tokių druskų pridėjimas prie stiprios rūkšties didina laisvų vandenilio ionų kiekį, nes suriša didesnį vandens kiekį. Tokiu būdu darosi bereikalinga Arrhenius'o hypotezė ad hoc, kad pridėjimas neutralių druskų prie rūkščių didina tų rūkščių disociaciją.

Sąryšy su šituo neutralių druskų efektu Dawson'as ir kiti paskelbė vadinamą dualistinę katalizės teoriją, kuri pripažįsta katalitinį veikimą ne tik vandenilio ionams, t. y. disociuotoms trūkšties molekulėms, bet ir pačioms rūkštims, t. y. nedisociuooms molekulėms. Dažnai nedisociuotų rūkščių molekulių katalitinis efektas pasirodo žymiai smarkesnis kaip disociuotų molekulių arba vandenilio ionų katalitinis efektas. Pavyzdžiui, pridėjimas NaCl prie HCl mažina tos rūkšties disociacijos laipsnį bet stiprina jos katalitinį efektą. Iš čia tenka padaryti išvadą kad nedisociuotos HCl molekulės katalitinis veikimas yra smarkesnis kaip laisvo vandenilio iono. Yra ir tokių atsitikimų, kada vandenilio ionų katalitinis veikimas yra smarkesnis kaip nedisociuotos rūkšties molekulės katalitinis veikimas. Tokiais atvejais neutralės druskos pridėjimas mažina rūkšties molekulės katalitinį efektą. Išimtį sudaro tie reti atsitikimai, kada neutralės druskos pridėjimas neturi jokios įtakos į rūkšties katalitinį veikimą. To-

kiais atvejais reikia laikyti identiškais katalitinį veikimą laisvų vandenilio ionų ir nedisociuotos rūkšties molekulės.

Šitai dualistinei katalizės teorijai patikrinti atlikta gana daug tyrinėjimų Senter'io, Acree, Arrhenius'o, Bredig'o Snethlage, Lapworth'o ir kitų. Duosime čia ištrauką iš Snethlage tyrinėjimų, kurie liečia diazoacto esterio skylimą absoliutiniam alkohole, vartojant kaipo katalizatorių pikrino rūkštį.

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CHCOOC_2H_5 + C_2H_5OH = C_2H_5O.CH_2COOC_2H_5 + N_2.$$

Kada alkoholio kiekis yra didelis sulyginti su esterio kiekiu, tai greitumo konstanta apskaitoma šitai reakcijai pagal monomolekulinę formulę. Ištyręs tyros pikrino rūkšties veikimą ir pridėdamas prie rūkšties jos druskas, pavyzdžiui toluidino pikrato, Snethlage sekė kiekybiškai tokio pridėjimo efektą, nustatydamas greitumo konstantą. Ši lentelė duoda jo tyrinėjimų rezultatus.

0,00909 N pikrino rūkštis+n toluidino pikratas

Druskos koncentr. ekvivalent. litrui	Santykis $\frac{\text{rūkšties koncentr.}}{\text{druskos koncentr.}}$	Greitumo konstanta
0	—	0,0580
0,000909	10,0	0,0485
0,001818	5,0	0,0410
0,004545	2,0	0,0300
0,00909	1,0	0,0220
0,02273	0,40	0,080
0,0909	0,10	0,0145

Iš šios lentelės išeina, kad pikrino rūkštis reiškia dar aiškų katalitinį efektą net ir tada, kada pridėta druskos 10 kartų daugiau kaip rūkšties, vadinasi, kada pikrino rūkšties disociacija beveik visai panaikinta. Jeigu atidėti abscisėmis santykius $\frac{\text{rūkštis}}{\text{druska}}$, o ordinatėmis greitumo konstantas, tai gaunama kreivė, kuri ištiesta ekstrapoliacijos keliu perkerta ordinatę žymiai aukščiau nulio. Kadangi Snethlage atskirais bandymais

įrodė, kad toluidino pikratas beveik nereiškia katalitinio veikimo, tai iš viso to tenka padaryti išvadą, kad nedisociuota pikrino rūkštis yra teigiamas katalizatorius diazoacto esterio skylimui. Bet iš to, kad pridedant toluidino pikrato greitumo konstanta mažėja, išeina, kad nedisociuotos pikrino rūkšties katalitinis veikimas yra silpnesnis kaip laisvo vandenilio iono.

Net ir tokiais atvejais, kada neutralė druska nepridedama, o tiktai keičiama rūkšties koncentracija, dažnai pasirodo, kad greitumo konstanta auga ne proporcionaliai vandenilio ionų koncentracijai, bet žymiai smarkiau. Taigi ir iš čia aišku, kad katalitiniai veikia ir nedisociuota rūkšties molekulė.

Pažymėsime nedisociuotos rūkšties molekulės katalitinį efektą ženklu k_m, laisvų vandenilio ionų ženklu k_h, visą rūkšties koncentraciją ženklu C ir rūkšties disociacijos laipsnį ženklu γ. Tad reakcijos greitumo konstantą mes galime išreikšti tokia lygtimi: $k=k_h \cdot \gamma C+k_m (1-\gamma) C$.

Vadinasi, čia greitumo konstanta yra dviejų dydžių suma. Todel bet kurią rūkštį galima charakterizuoti santykiu (skaičiumi) $\frac{k_m}{k_h}$

Šitą santykį mes galime nustatyti bet kuriai rūkščiai, matuodami greitumo konstantas įvairioms tos rūkšties koncentracijoms. Tokiu būdu mes turėsime pakankamai lygčių anksčiau duotos formos, kad apskaičius k_m ir k_h. Tokius bandymus yra atlikęs Taylor'as su įvairiomis rūkštimis ir ši lentelė yra iš jo bandymų ištrauka (žiūr. Zeitsch. Eelektrochem., **20**, 202, 1914).

Reakcija	Tirpintuvas	Katalizatorius rūkštis	$\frac{k_m}{k_h}$
Cukraus inversija	Vanduo	HCl	apie 2
Esterio hydrolizė	„	„	„ 2
Acetono izomerizacija	„	„	1,70
Esterio hydrolizė	„	CCl_3COOH	0,35
„ „	„	$CHCl_2COOH$	0,10
Acetono izomerizacija	„	„	0,50
„ „	„	$CH\ Cl_2.COOH$	0,055
Cukraus inversija	„	HCOOH	0,0067
„ „	„	CH_3COOH	0,0058
Diazoacto esterio reakcija	Metyl alkoholis	Pikrino rūkštis	0,0162
„ „ „	Etyl alkoholis	„ „	0,1—0,06

Iš šitos lentelės matyti, kad stiprios rūkštys, kaip HCl, CCl_3 COOH pasižymi didžiausiu skaičiu $\frac{k_m}{k_h}$, tuo tarpu silpnos rūkštys, kaip, pavyzdžiui, acto rūkštis, pasižymi mažais skaičiais $\frac{k_m}{k_h}$. Visais atvejais, kada tas skaičius $\frac{k_m}{k_h}$ yra mažesnis už vienetą, laisvų vandenilio ionų katalitinis efektas yra smarkesnis kaip nedisociuotų rūkšties molekulių. Kendal'is riša šituos rezultatus su tuom, kad molekuliniai arba kompleksiniai junginiai, kuriuos sudaro katalizatorius ir reaguojančios medžiagos, yra juo stipresni, juo didesnis kontrastas tarp abiejų komponentų. Taigi, juo stipresnė rūkštis, juo stipresnius binarinius arba ternarinius junginius sudaro ta rūkštis nedisociuotoje formoje, sakysime, su esteriais arba su cukrumi, kur ji vartojama kaipo katalizatorius. Tokiu būdu suprantamas smarkus katalitinis veikimas HCl ir silpnas acto rūkšties. Suprantama taipogi, kad katalitinis veikimas tos pačios rūkšties priklauso dar ir nuo prigimties tos reakcijos, kurioje rūkštis dalyvauja kaipo katalizatorius. Taylor'o lentelė rodo, kad $\frac{k_m}{k_h}$ yra žymiai didesnis esterio hydrolizėje ir cukraus inversijoje kaip acetono izomerizacijoje

$$(CH_3COCH_3 \rightleftarrows CH_3.CH_2.COH).$$

keto forma enolinė forma

Duosime čia dar ištrauką iš Dawson'o darbų, liečiančių acetono izomerizaciją, vartojant įvairias stiprias rūkštis kaipo katalizatorius.

Rūkštis	$k_h \cdot 10^6$	$k_m \cdot 10^6$	$\frac{k_m}{k_h}$
HCl	461	757	1,64
HBr	457	665	1,46
CCl_3COOH	461	636	1,38
Paratolueno sulfoninė	472	593	1,25
Trichloro butirinė	472	582	1,03

Ši lentelė rodo, kad katalitinis vandenilio ionų efektas k_h yra beveik tas pats visoms stiprioms rūkštims, bet nedisociuotų rūkšties molekulių katalitinis efektas k_m keičiasi nuo rūkšties į rūkštį. Be to visoms šioje lentelėje pažymėtoms rūkštims santykis $\frac{k_m}{k_h}$ yra didesnis už vienetą. Vadinasi, katalitinis nedisociuotos rūkšties veikimas yra smarkesnis kaip vandenilio ionų veikimas. Santykis $\frac{k_m}{k_h}$ trichloro butirinei rūkščiai mažai skiriasi nuo vieneto. Vadinasi, čia mes turime tokį išimtiną atsitikimą, kada rūkšties katalitinis veikimas nepareina nuo jos disociacijos laipsnio ir yra tiesioginiai proporcingas jos koncentracijai.

Mc. Bain'as ir Coleman'as ištyrė temperatūros įtaką į santykį $\frac{k_m}{k_h}$ stiprioms rūkštims ir konstatavo, kad tas santykis kylant temperatūrai puola. Taigi kylant temperatūrai katalitinis nedisociuotos rūkšties veikimas mažėja, turi būti todel, kad kompleksinis junginys, binarinis ar ternarinis, kurį sudaro rūkštis katalizatorius, sakysime, su cukrum ar su esteriu, kylant temperatūrai vis smarkiau disociuoja.

Galiop paminėsime čia dar Acree bandymus, kurie liečia chemišką aktingumą etylato iono ir nedisociuotų alkali etylatų molekulių ir metyl jodidą:

$$C_2H_5O' + CH_3J \rightarrow C_2H_5OCH_3 + J'$$
$$C_2H_5ONa + CH_3J \rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaJ.$$

Acree panašiais metodais, kaip rūkštims, nustatė katalitinio veikimo konstantą k_i etylato ionui ir k_m alkali etylatui temperatūra 25°. Ši lentelė duoda tuos dydžius įvairioms reakcijoms.

Reakcija	k_i	k_m
$C_2H_5ONa + CH_3J$	0,127	0,0594
$C_2H_5OLi + CH_3J$	0,137	0,0387
$C_2H_5OK + CH_3J$	0,126	0,0687

Lentelė rodo, kad k_i yra beveik tas pats įvairioms reakcijoms, tuo tarpu, kaip k_m priklauso nuo alkali etylato prigimties. Vadinasi, k_m yra specifinis dydis, charakteringas nedisociuotai molekulei. Be to, lentelė rodo, kad etylato iono aktingumas visais atvejais yra žymiai didesnis kaip nedisociuotų alkali mole-

kulių aktingumas. Tai reiškia, kad ionas yra visų pirma atsakingas už susidarymą esterio ir alkali jodido. Bet iš šitų Acree tyrinėjimų reikia padaryti išvadą, kad chemiškas aktingumas ir katalitinis veikimas reikia pripažinti kaip ionams, taip ir nedisociuotoms molekulėms. Galimas dalykas, kad tolimesni tyrinėjimai įrodys, kad chemiškas ir katalitiškas veikimai yra identiški, kiek jie liečia medžiaginius pasikeitimus.

Iš viso to aišku, kad tai pačiai reakcijai ir tomis pat sąlygomis įvairūs ionai ir molekulės gali būti katalizatoriais. Pavyzdžiui, esterio hydrolizės reakcijai be laisvų vandenilio ionų ir nedisociuotos molekulės HCl dar gali būti katalizatoriais ir kompleksai $(CH_3COOC_2H_5.H)^+$, $(CH_3COOH.H)^+$, $(C_2H_5OH.H)^+$ ir kiti kompleksai. Taigi įvairūs tyrinėtojai, aiškindami hydrolizės mechanizmą, ir priskiria katalitinį veikimą įvairiems kompleksams. Pavyzdžiui, Lapworth'as mano, kad laisvas vandenilio ionas katalizuoja šitą reakciją, lygiai kaip esterifikacijos reakcija, tuo tarpu kaip Goldšmidt'as mano, kad kompleksas $(CH_3COOC_2H_5\,H)^+$ yra hydrolizės katalizatorius, o kompleksas $(C_2H_5OH.H)^+$ yra esterifikacijos katalizatorius. Taigi, anot Goldšmidt'o laisvas vandenilio ionas nereiškia jokio katalitinio efekto.

Tikrenybėje reikia pripažinti katalitinį veikimą įvairiems ionams ir kompleksams tuo pačiu laiku. Bet kadangi mes neturime jokios galimybės nustatyti tų įvairių katalizatorių relatyves koncentracijas ir įrodyti specifinį katalitinį efektą kiekvieno iš tų katalizatorių tai pačiai reakcijai, tai aišku, kad tikrenybėje mes dažnai susiduriame su komplikacijomis, sakysime, su greitumo konstantos didėjimu arba mažėjimu, kurių kiekybiškai išaiškinti negalima.

Del šitų ir kitų galimų komplikacijų mes negalime tvirtinti, kad tas ar kitas katalizatorius, pasibaigus reakcijai, kokybiniu ir kiekybiniu žvilgsniais yra toje pat padėtyje, kurioje jis buvo iš pradžios, vadinasi, negalime pripažintl W. Ostwald'o duotos katalizatoriaus definicijos. Mes pridedame, sakysime, prie cukraus tirpalo tam tikrą kiekį HCl kaipo katalizatoriaus. Mes galime pridėti HCl dujiškoje būklėje ir toksai pridėjimas bus surištas su tam tikra laisvos energijos atmaina. Bet pasibaigus inver-

sijos reakcijai mes turime HCl kitame mediume, nes pasibaigus reakcijai mes turime be abejo mažiau vandens ir vieton bisacharozės glukozę ir fruktozę. Prašalinti HCl iš šito mediumo reikės suteikti kitą energijos kiekį, kaip tas, kuris buvo atpalaiduotas įvedant į cukraus tirpalą HCl. Vadinasi, jau vien energetiniais sumetimais, negalim prileisti, kad HCl padėtis pasibaigus reakcijai būtų ta pati kaip reakcijos pradžioje, nekalbant jau apie tai, kad vykstant reakcijai HCl gali sudaryti naujus kompleksus su reakcijos produktais, kurių visai nebuvo reakcijos pradžioje. Taip pat nėra galimybės įrodyti Ostwald'o tvirtinimą, kad katalizatorius pagreitina tik tokias reakcijas, kurios vyksta savaimi ir be katalizatoriaus, tiktai labai lėtai. Jeigu reakcija savaimi vyksta be galo lėtai, tai mes neturime jokios galimybės sekti reaguojančios sistemos padėtį neapribotą laiką ir todel negalima pasakyti, ar reakcija vyksta ar ne. Antra vertus, iš viso to kas anksčiau pasakyta aišku, kad mažiausi priemaišų pėdsakai turi didelės įtakos į reakcijos eigą. Taigi įrodyti, kad tame ar kitame mediume, kuriame mes turime reaguojančių medžiagų mišinį, nėra tos ar kitos pašalinės medžiagos pėdsakų, labai sunku, nekalbant jau apie tai, kad visokias reakcijas galima varyti tik tam tikruose aparatuose, induose, o tų indų medžiaga irgi, kaip jau mes matėme, turi didelės įtakos į reakcijos eigą. Vadinasi, greičiau jau galima būtų sutikti su priešinga Ostwald'ui nuomone, kad visos chemiškos reakcijos be jokios išimties reikalingos yra katalizatorių ir kad be katalizatorių chemiškos reakcijos savaimi aplamai neina. Bet šiaip jau šitą klausimą šiandien reikia laikyti dar neišspręstu.

Kaip jau pasakyta, dažniausiai homogeninėje katalizėje mes turime reikalo su vandenilio ir hydroksilo ionais kaipo su katalizatoriais. Bet ir kiti kationai ir anionai dažnai būna katalizatoriais. Pavyzdžiui, vandenilio peroksido skylimą smarkiai pagreitina vario druskos ir geležies druskos. Taigi $Cu^{\cdot\cdot}$ ir $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ čia veikia kaipo katalizatoriai. Aplamai šita reakcija yra labai jautri mažiausioms pašalinių medžiagų priemaišoms. Dalinai vandenilio peroksido skylimas pagreitinamas indo sienų medžiagos.

Bet tai pačiai reakcijai, kaip parodė Walton'as, gali būti katalizatoriais ir anionai Br ir J, kitaip sakant vandenilio peroksidas galima katalizuoti pridėjus prie jo tirpalo sakysime KBr arba KJ. Katalizės mechanizmas yra toks:

1) $H_2O_2+J'=H_2O+JO'$

2) $H_2O_2+JO'=H_2O+O_2+J'$.

Pirmoji iš tų reakcijų yra lėta reakcija, o antroji greita.

Bredig'as ir Stern'as ištyrė CN katalitinį veikimą kondensacijai benzaldehido į benzoiną:

$$2C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5.CO.CH(OH)C_6H_5.$$

benzaldehidas — benzoinas

Šita reakcija yra bimolekulinė ir jos greitumo konstanta pareina nuo cyano ionų kiekio. Tos reakcijos mechanizmas yra šis:

1) $C_6H_5C\overset{O}{\underset{H}{<}}+CN' \rightarrow C_6H_5C(O)(H)CN$ (labai greita reakcija).

2) $C_6H_5C(O)(H)CN+C_6H_5C\overset{O}{\underset{H}{<}} \rightarrow C_6H_5C(OH)(H)COC_6H_5+CN'$ (lėta reakcija).

Iš kitų katalizatorių pažymėsime čionai $FeCl_3$, $SnCl_4$ ir JCl kurie vartojami kaipo katalizatoriai metalepsijai:

$$C_6H_6+Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl+HCl.$$

Įdomu, kad vartodami katalizatoriais $Fe^{\cdots}$ ir $Sn^{\cdots\cdot}$ mes gauname, normalų temperatūrinį koeficientą šitos metalepsijos greitumui, tuo tarpu kaip vartojant katalizatorium JCl mes gauname žemą temperatūrinį koeficientą kaip difuzijos procesuose.

Gaminant rūkštimų rūkštį iš acetyleno pagal reakciją:

$$C_2H_2+2HNO_3=(COOH)_2+H_2O+N_2O$$

kaipo katalizatorius vartojama merkurinitratas $Hg(NO_3)_2$.

Merkurisulfato $HgSO_4$ ir sieros rūkšties mišinys vartojamas kaipo katalizatorius, kad sujungti acetileną su vandeniu ir gauti aldehydą:

$$C_2H_2+H_2O \rightarrow CH_3COH.$$

Merkurinitratas yra katalizatorius nitravimui

$$C_6H_6+HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2+H_2O,$$

o merkurisulfatas oksidacijai naftalino permanganatu, kad gavus ftalinę rūkštį. Paskutinė reakcija gerai katalizuojama ir vario sulfatu. Įdomu, kad mišinio $HgSO_4+CuSO_4$ katalitinis efektas yra didesnis kaip suma abiejų druskų katalitinių efektų.

Žinoma visa eilė reakcijų, kuriose katalizatorius susidaro ir jo kiekis didėja vykstant reakcijai, taip kad reakcija iš pradžios eina labai lėtai, paskui vis greičiau ir greičiau, pasiekia maksimumą ir galiop eina normaliai, t. y. eina taip, kad greitumas nuosakiai mažėja. Tokios reakcijos aplamai vadinasi autokatalitinėmis. Apie jas jau minėta pusiausviros mokslo skyriuje ir ten jau pasakyta, kad aplamai tokios reakcijos charakterizuojasi trimis etapais: 1) inkubacijos periodu; 2) indukcijos periodu; 3) atslūgimo periodu. Jos yra panašios į drugio išsivystymą ir todel dažnai vadinamos drugio reakcijomis. Inkubacijos periode prašalinami tam tikri pasyvūs pasipriešinimai, kurie trukdo reakciją. Indukcijos periode tauposi katalizatorius ir kadangi reakcijos greitumas yra proporcingas katalizatoriaus koncentracijai, tai šitame periode reakcijos greitumas didėja*). Atslūgimo periodas charakterizuojasi normaline reakcijos greitumo eiga, būtent reakcijos greitumo nuosaikiu mažėjimu, puolant reaguojančių medžiagų koncentracijai.

Vienas iš senai žinomų autokatalizės pavyzdžių yra azoto rūkšties veikimas į varį. Jeigu įkišti vario plokštelę į azoto rūkšties tirpalą, tai kurį laiką nepastebima jokios reakcijos, paskum ima jaustis azoto oksidų kvapas ir reakcija vyksta vis smarkiau ir smarkiau. Čia katalizatorius $NO+NO_2$ ir tasai katalizatorius susidaro ir tauposi vykstant reakcijal tarp vario ir azoto rūkšties. Todel suprantama, kad įkišus varį į vadinamą rūgstančią azoto rūkštį, t. y. į tokią rūkštį, kurioje jau yra azoto oksidai, reakcija prasideda tuojaus.

Kitas autokatalizės pavyzdys tai esterio hydrolizė. Čia iš pradžios veikia kaipo katalizatorius vandenllio ionai, kurių yra labai mažai, tiek, kiek jų gali duoti vandens pėdsakų disociacija. Bet prasidėjus reakcijai susidaro laisva acto rūkštys. Vadinasi, susidaro daugiau vandenilio ionų ir reakcija eina sparčiau. Taigi ir čia vykstant reakcijai katalizatoriaus kiekis didėja ir todel ir reakcijos greitumas didėja.

Ir esterifikacijos reakcija, vadinasi, reakcija tarp rūkšties ir alkoholio, yra autokatalitinė, nes katalizatorį, vandenilio ionus, teikia rūkštis, tik esterifikacijoje to katalizatoriaus kiekis vykstant

*) Inkubacijos ir indukcijos periodas dažnai vadinasi „pradžios sąjūdis“ arba „pradžios perturbacija“.

reakcijai mažėja, nes vykstant reakcijai mažėja rūkšties koncentracija.

Bet jau mes anksčiau matėme, kad ne vien vandenilio ionai veikia kaipo katalizatorius, bet ir nedisociuotos rūkšties molekulės. Aplamai tokioms esterifikacijos reakcijoms galioja ši greitumo lygtis: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)\ C_{ion}$. Čia a—x yra rūkšties koncentracija laiku t, o C_{ion} yra vandenilio ionų koncentracija tuo pačiu laiku. Taigi pažymėję rūkšties disociacijos laipsnį ženklu α, mes turime: $C_{ion} = (a-x)\alpha$ ir $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2\alpha$.

Priimame $k_1\alpha = k_{25}$ ir integruojame šitą lygtį. Gauname

$$k_{25} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}.$$

Taigi turėdami didelį alkoholio kiekį sulyginti su rūkšties kiekiu mes gauname esterifikacijos reakcijai konstantą pagal bimolekulinę formulę tuo atveju, jeigu reakcija yra autokatalitinė.

Mes galime esterifikacijai nurodytomis čia sąlygomis prileisti tokius tris atsitikimus: 1) reaguoja su alkoholiu tik nedisociuotos rūkšties molekulės. Tad $\frac{dx}{dt} = k(1-\alpha)(a-x)$. Jeigu rūkšties disociacijos laipsnis α vykstant reakcijai mažai keičiasi, tai mes galime laikyti α pastoviu dydžiu. Tokį prileidimą visuomet galima padaryti reakcijos pradžiai. Bet tada mes turime monomolekulinės reakcijos formulę ir jeigu toki formulė neatatinka bandymų rezultatus, tai reikia prileisti autokatalizę, vadinasi, vandenilio ionų katalitinį veikimą. Tad reakcijos greitumo lygtis atrodo taip:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-\alpha)(a-x)\,\alpha\,(a-x) = k(1-\alpha)\,\alpha\,(a-x)^2.$$

Vadinasi, mes gauname bimolekulinės reakcijos lygtį, kuri yra charakteringa autokatalitinėms reakcijoms. Šioje lygtyje $\alpha(a-x)$ reiškia vandenilio ionų koncentraciją.

2) Prileisime, kad su alkoholiu reaguoja disociuota ir nedisociuota rūkšties dalis. Tad, aišku, kad mes turime reikalo su katalitine reakcija (vandenilio ionai) ir mes tada gauname bimolekulinės reakcijos formulę:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)\,\alpha\,(a-x) = k\alpha\,(a-x)^2.$$

Čionai a—x reiškia visos rūkšties (disociuotos ir nedisociuotos) koncentraciją, o $\alpha(a-x)$ yra vandenilio ionų koncentracija. α čionai priimamas irgi pastoviu dydžiu.

3) Galiop prileisime, kad reakcija vyksta tik tarp alkoholio ir rūkšties ionų. Tad mes turime tokią greitumo lygtį: $\frac{dx}{dt} = k\alpha^2 (a-x)^2$, priimdami, kaip ir anksčiau, kad alkoholio kiekis sulyginti su rūkšties kiekiu yra toksai didelis, kad alkoholio koncentraciją, vykstant reakcijai, bent jos pradžioje, mes galime laikyti pastoviu dydžiu. Mes čia irgi turime antrojo laipsnio reakciją. Bet apie autokatalizę čia negalima kalbėti todel, kad abudu rūkšties ionai reaguoja su alkoholiu stechiometriškai. Taigi autokatalizei charakteringa yra antrojo laipsnio formulė, bet su sąlyga, kad su alkoholiu reaguoja arba tik nedisociuota rūkštis arba tos rūkšties anionas.

Su autokatalize ankštai yra surišta neigiamos katalizės problema. Mes jau anksčiau matėme, kad vandens pėdsakai smarkiai pagreitina reakcijas. Bet vanduo smarkiai silpnina rūkštimų rūkšties skylimą sieros rūkšties įtakoje: $(COOH)_2 = H_2O + CO_2 + CO$. Turint stiprią sieros rūkštį šita reakcija eina labai sparčiai. Pridedant nedidelius vandens kiekius ji darosi lėta.

Aplamai reakcijose, kurios vyksta organiniuose tirpintuvuose ir kurios katalizuojamos vandenilio ionais, dažnai greitumas žymiai mažėja nuo vandens pėdsakų. Dažnai toksai vanduo susidaro kaipo reakcijos vaisius, sakysime, esterio hydrolizės procese, ir tada vandens neigiamas veikimas niekuom nesiskiria nuo autokatalizės. Skirtumas tik tas, kad susidaręs kaipo reakcijos produktas katalizatorius veikia čia neigiamai. Neigiamo katalizatoriaus sąvoka priklauso irgi Ostwald'ui.

Paminėsime čia dar eilę chemiškų reakcijų, kuriose dažnai pasireiškia neigiama katalizė.

Ištirpintas vandeny natrio sulfitas savaimi oksiduojasi ant oro. Bet tokiomis sąlygomis reakcija $Na_2SO_3 + O \rightarrow Na_2SO_4$ vyksta sulyginti lėtai. $CuSO_4$ pėdsakai žymiai pagreitina šitą reakciją. Antra vertus, kaip parodė Bigelow'as, įvairių organinių medžiagų pėdsakai beveik sustabdo šitą reakciją, jeigu ji vyksta vario sulfato įtakoje. Taip veikia, pavyzdžiui, propilalkoholis,

acetonas ir benzilalkoholis. Pastarasis veikia ypatingai smarkiai kaipo neigiamas katalizatorius sakytai reakcijai.

Tokios pat rūšies kaip ir natrio sulfito oksidacija yra alavo chlorido oksidacija, kuri vyksta savaimi nors ir lėtai: $SnCl_2 + O + 2HCl \rightarrow SnCl_4 + H_2O$. Youngas parodė, kad geras tai reakcijai teigiamas katalizatorius yra H_2S. Šitos medžiagos kiekis, lygus 0,000005 N padidina sakytos reakcijos greitumą 25%. Bet tas pats Youngas parodė, kad mangano ir chromo druskos, alkaloidai, manitas, anilinas ir KCN žymiai sumažina šitos reakcijos greitumą, vadinasi veikia kaipo neigiami katalizatoriai.

Jeigu priimti kartu su Ostwald'u, kad neigiamas katalizatorius yra reakcijos produktas, tai tokios neigiamos autokatalizės greitumą galima būtų išreikšti tokia lygtimi:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) - k_2 x (a-x).$$

Čionai x reiškia neigiamo katalizatoriaus koncentraciją, susidariusią laiku t nuo reakcijos pradžios, o a reiškia reaguojančios medžiagos pradžios koncentraciją. Taigi čia greitumo lygtis susideda iš dviejų dalių: teigiamos $k_1 (a-x)$ ir neigiamos $k_2 x (a-x)$. Bet šita Ostwald'o formulė neatatinka tikrenybę: jos pagalba negalima išreikšti neigiamos autokatalizės eigos. Todel dažnai tenka naudotis empirinėmis formulėmis, kaip, pavyzdžiui, Mueller'io formule $\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{x}$. Pagal šitą formulę reakcijos greitumas yra atvirkščiai proporcingas neigiamo katalizatoriaus kiekiui.

Šitą empirinę išvadą palaiko ir rusas Titov'as, kuris nuodugniai ištyrė Na_2SO_3 oksidaciją įvairiomis sąlygomis (žiūr. Z phys. Chem., 45, 641, 1903). Titov'as parodė, kad šita reakcija be katalizatoriaus eina pamaži ir yra monomolekulinė reakcija. Jos greitumas yra proporcingas natrio sulfito koncentracijai, bet nepareina nuo deguonio koncentracijos. Kaip jau pasakyta, geras šitai reakcijai teigiamas katalizatorius yra vario ionai ir aplamai sunkiųjų metalų ionai. Kiek šita reakcija yra jautri vario druskoms, matyti iš to, kad 10^{-13}N $CuSO_4$ reiškia aiškų katalitinį efektą. Bet įvairios organinės medžiagos mažina šitos reakcijos greitumą. Titov'as sekė tuo pačiu laiku veikimą natrio sulfito oksidacijai vario sulfato ir manitolo ir priėjo išvados, kad

neigiamas katalizatorius (manitolas) trukdo teigiamo katalizatoriaus $CuSO_4$ veikimą ir todel reakcijos greitumas mažėja. Anot Titov'o neigiamas katalizatorius jungiasi su teigiamu, sudaro neaktingą molekulę ir tokiu būdu paralizuoja teigiamo katalizatoriaus veikimą. Taigi neigiamos katalizės priežastis yra reakcija: $C+N \rightleftarrows CN$. Čionai C reiškia teigiamą katalizatorių, o N neigiamą katalizatorių. CN yra inertinga molekulė. Taigi mes čia turime pusiausvirą su pusiausviros konstanta $K = \frac{[CN]}{[C][N]}$, iš kur seka: $[C]=K'\frac{[CN]}{[N]}$. Jeigu inertingos medžiagos CN koncentracija yra sulyginti didelė, tai mes galime laikyti ją pastoviu dydžiu ir tada išeina, kad teigiamo katalizatoriaus [C] koncentracija yra atvirkščiai proporcinga neigiamo katalizatoriaus koncentracijai [N] ir todel išeina, kad reakcijos greitumas yra atvirkščiai proporcingas neigiamo katalizatoriaus koncentracijai, kaip Mueller'io empirinėje formulėje. Tad suprantama, kad įvairių organinių medžiagų pėdsakai, sakysime, brucino hydrochlorido kiekis, lygus 10^{-7} N jau žymiai sumažina natrio sulfito oksidacijos greitumą todel, kad vario sulfato kiekis, lygus 10^{-18} N jau reiškia aiškų pagreitinantį efektą.

Panaši neigiamos autokatalizės formulė galioja dažnai tokiais atsitikimais, kada teigiamu katalizatoriu būna H^+. Pavyzdžiui, silpnos rūkšties katalitinis veikimas, kaip jau mes matėme, mažėja pridedant prie reakcijos mišinio tos rūkšties druskos arba, sakysime, diazoacto esterio skylimas alkoholiniame tirpale po įtaka rūkšties kaipo katalizatorius mažėja pridedant prie tirpalo vandens. Mes jau anksčiau minėjome, kad yra pakankamai davinių už tai, kad nehydruoti vandenilio ionai veikia kaipo katalizatorius. Pridėdami prie silpnos rūkšties jos druskos, mes mažiname tokių laisvų vandenilio ionų koncentraciją, o pridėdami vandens prie alkoholinio tirpalo, kuriame vyksta reakcija, mes surišame dalį vandenilio ionų, nes jie jungiasi su vandeniu ir tokiu būdu irgi mažiname vandenilio ionų koncentraciją. Pavyzdžiui, reakcijoje:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>CH.COOC_2H_5 + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OCH_2.COOC_2H_5 + N_2.$$

Šitai reakcijai, ištirtai Bredig'o ir jo mokinių, katalizatorium vartojama pikrino rūkštis. Pridedant vandens, skylimo greitumas žymiai mažėja.

Taylor'as ir kiti kiek modifikuoja Titov'o neigiamos katalizės teoriją, prileisdami, kad neigiamas katalizatorius trukdo reakcijos eigą tuom, kad jungiasi arba aplamai reaguoja su vienu iš reakcijos dalyvių. Tuom Taylor'as aiškina, pavyzdžiui, vandens neigiamą katalitinį efektą į rūkštimų rūkšties skylimą sieros rūkšties įtakoje. Vanduo jungiasi su sieros rūkštimi. Vadinasi, vanduo yra kaip ir konkurentas sieros rūkščiai del rūkštimų rūkšties ir tokiu būdu trukdo reakciją tarp rūkštimų rūkšties ir sieros rūkšties. Šita reakcija yra tiek jautri vandens pėdsakams, kad Bredig'as ir kiti naudojasi ja toje ar kitoje medžiagoje vandens pėdsakams nustatyti. Nustatoma greitumo konstanta rūkštimų rūkšties skylimo su absoliutiniai sausa sieros rūkštimi ir paskum nustatoma konstanta to paties skylimo pridėjus medžiagos, kurios drėgnumo laipsnį reikia nustatyti.

Panašios rūšies yra visa eilė kai kurių organinių medžiagų autooksidacijos reakcijų, kaip, pavyzdžiui, benzaldehido, stiroleno, alyvų, riebalų, kaučuko, rezinų ir gyvulių audeklų. Kai kurios organinės ir neorganinės medžiagos, pav. eteris sustabdo šitas autooksidacijas.

Tarp kitko Taylor'o teorija remiasi šiais jo nustatytais faktais. Chemiškai tyras ir sausas benzaldehidas (keletą kartų perdistiliuotas ir išdžiovintas) absorbuoja 2 cm. ^{3} deguonio per 1 minutę. Jeigu prie benzaldehido pridėti tokį hydrochinono kiekį, kuris yra lygus 0,001 M, tai tokiomis sąlygomis benzaldehidas absorbuoja per minutę mažiau kaip 0,005 cm.^{3} deguonio. Kadangi 2 cm.^{3} deguonio normalinėmis sąlygomis yra lygus 5.10^{19} molekulių, tai reiškia, kad tiek molekulių deguonio ir, vadinasi, tiek pat molekulių benzaldehido reaguoja per 1 minutę. Antra vertus, 0,001 M hydrochinono yra lygus 0,005 gramų hydrochinono, o tai reiškia apytikriai 3.10^{19} molekulių hydrochinono. Taigi aišku, kad mes čia turime pakankamai hydrochinono molekulių, kad galėtų susidaryti ekvimolekulinis junginys bent su puse benzaldehido molekulių, t. y. su tokiu skaičiumi benzaldehido molekulių, kuris reaguoja su deguoniu per $^1/_2$ minutės. Aplamai manoma, kad molekuliniai junginiai susidaro akimirka ir nėra galimybės išmatuoti tokio susijungimo

greitumo. Todel net ir tokie maži neigiamo katalizatoriaus kiekiai kaip viršum nurodytas hydrochinono kiekis duoda pakankmai molekulių, kad galėtų vykti reakcija stechiometriškai paprastais santykiais su aktingos medžiagos (benzaldehido) molekulėmis, kurios normaliai per tą patį laiką būtų susijungę su deguoniu. Tai ir sudaro Taylor'o neigiamos katalizės teorijos pagrindą.

Daugelyje atsitikimų pasisekė izoliuoti tokius molekulinius arba kompleksinius junginius ir tokiu būdu paremti Taylor'o teoriją. Pavyzdžiui, benzaldehido C_6H_5COH autooksidaciją trukdo fenolas, trichloracto rūkštis ir alavo tetrachloridas. Visos tos medžiagos sudaro molekulinius junginius su benzaldehidu. Šita asociacijos reakcija vyksta labai greitai, galima sakyti akimirka. Reikia, vienok, pasakyti, kad yra ir tokių medžiagų, kurios veikia kaip labai galingi neigiami katalizatoriai, nesudarydami kompleksinių junginių su tuo ar kitu reakcijos dalyviu.

Pažymėsime reaguojančią medžiagą ženklu A, o medžiagą, kuri jungiasi su A (neigiamą katalizatorių) ženklu C. Tad mes turime tokią reakciją: $A+C \rightleftarrows AC$ ir tos reakcijos pusiausviros konstanta $K = \frac{[AC]}{[A][C]}$, iš kur seka: $[A]=\frac{[AC]}{K[C]}$.

Neigiamą katalitinį efektą mes čionai turėsime tada, kada [A] pusiausviroje yra didelis dydis, nes K turi būti mažas dydis. Be to, šita reakcija turi būti labai greita. Tokiomis sąlygomis reakcijos greitumas irgi bus atvirkščiai proporcingas medžiagos C, vadinasi neigiamo katalizatoriaus, koncentracijai.

Išdėstytos čia Titov'o ir Taylor'o neigiamos katalizės teorijos turi savo sunkumų. Kinetiniai reakcijos greitumas pareina nuo susidūrimų skaičiaus, o šitas susidūrimų skaičius negali priklausyti nuo labai mažų neigiamo katalizatoriaus kiekių. Taigi pastaraisiais laikais danas Christiansen'as paskelbė dar trečią neigiamos katalizės teoriją, vadinamą reakcijų grandinėmis teoriją, kuri yra ankštai susijusi su chemiško aktingumo radiacijos teorija (Christiansen J. Phys. Chem., 28, 145 (1924). Christiansen'as mano, kad molekulių arba atomų susidūrimas duoda reakcijai pradžią. Bet ne visi molekulių susidūrimai yra efektingi, o tik sulyginti maža jų dalis, nes jeigu visi molekulių susidūrimai būtų efektingi, tai reakcijos eitu tokiu dideliu greitumu, kad negalima būtų jų sekti. Radiacijos teorijos žvilgsniu

tai reiškia, kad nevisi susidūrymai pakelia molekules į aukštesnę energijos lygmę, kitaip sakant, nevisi susidūrimai aktivuoja molekules. Taigi aplamai reakcijos greitumas bus proporcingas dviems veiksniams: visam molekulių susidūrimų skaičiui N ir tikimybei, kad susidūrusių molekulių poris įsigys reikalingą aktivacijai energijos kiekį, vadinamą kritinį inkrementą Šitą tikimybę Christiansen'as apskaito pagal šią formulę: $p=se^{-E/RT}$. Čia p reiškia tikimybę, s tam tikrą konstantą, e naturalinių logaritmų bazę ir E kritinį inkrementą. Savaimi suprantamą, kad labai mažas neigiamo katalizatoriaus kiekis negali turėti įtakos į šitą tikimybę, nes negali turėti įtakos į energijos padalinimą tarp molekulių. Taigi Christiansen'as laiko visas neigiamos katalizės reakcijas grandinių reakcijomis. Jis duoda tokį tų reakcijų mechanizmo vaizdą: dviem molekulėm susidūrus ir įvykus reakcijai tarp jų atsipalaiduoja šilima. Tokias molekules Christiansen'as vadina „karštomis" molekulėmis. Toki „karšta" molekulė aktivuoja kitą porį molekulių ir tarp to porio įvyksta reakcija, šitas poris aktivuoja trečią porį ir t. t. Vadinasi, reakcija tarp vieno porio molekulių sudaro pradžią ištysos reakcijų grandinės ir tokių reakcijos grandinių bus tiek, kiek iš pradžios einant tikimybės dėsniais susidarė tokių „karštų" molekulių. Todel aišku, kad reakcijos greitumas bus proporcingas tokių grandinių skaičiui, kuris susidaro per laiko vienetą ir dar ryšių arba narių skaičiui kiekvienoje grandinėje. Anot Christiansen'o neigiamas katalizatorius neturi jokios įtakos į grandinių skaičių, kuris susidaro per laiko vienetą. Bet tasai neigiamas katalizatorius gali nutraukti ryšius tarp grandinės narių ir todel trukdyti reakciją. Savaimi suprantama, kad grandinių skaičius, kuris susidaro, sakysime, per 1 sekundę, yra lygus efektingų susidūrimų skaičiui, ir tasai skaičius nepareina nuo pašalinės medžiagos pėdsakų. Bet ryšių skaičius grandinėje pareina nuo tikimybės tai grandinei nutrukti, o šitą tikimybę gali žymiai pakeisti pašalinės medžiagos pėdsakai, nes tie pėdsakai gali atimti nuo vadinamų „karštų" molekulių jų energiją arba kitu kokiu būdu reaguoti su tomis „karštomis" molekulėmis.

Grįšime dar prie hydrolizės ir esterifikacijos reakcijų, kurias mes jau ne vieną kartą esame čionai palietę, nes bendrai šitų reakcijų greitumo konstanta del nevisuomet išaiškintų komplikacijų keičiasi ir mes iki šiol neturime aiškios šitų reakcijų

teorijos. Mes galime pasakyti tik, kad vartojant rūkštis katalizatoriais šitoms reakcijoms, katalitinį efektą reiškia ir nehydruoti vandenilio ionai ir nedisociuotos rūkšties molekulės. Visais atvejais mes čia turime vadinamas eilines reakcijas ir hydrolizės reakcijoje visuomet iš pradžios susidaro kompleksinis junginys iš esterio ir vandens:

$$1)\ CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5.H_2O$$

Šita reakcija yra akimirkos reakcija (taip bent manoma) ir koncentracija kompleksinės molekulės pusiausviroje yra labai mažas dydis. Įtakoje nehydruotų vandenilio ionų šitas kompleksas skyla:

$$2)\ CH_3COOC_2H_5.H_2O + H^{\cdot} = CH_3COOH + C_2H_5OH + H^{\cdot}$$

Taip interpretuoja hydrolizės reakciją Taylor'as. Šita antroji reakcija yra sulyginti lėta ir ji nulemia viso proceso greitumą.

Bet katalitinį efektą turi ir nedisociuotos rūkšties molekulės. Taigi nagrinėdami šitą reakciją mes privalome skaitytis ir su sekančiomis pusiausviromis:

$$HCl + nH_2O \rightleftarrows (H.aH_2O)^+ + (Cl.bH_2O)',$$
$$(H.aH_2O)^+ \rightleftarrows H^+ + aH_2O.$$

Remiantis šitomis lygtimis galima suprasti hydrolizės kinetiką. Praskiestame vandens tirpale etylacetato hydrato pusiausviros koncentracija yra proporcinga bet kuriuo laiku visai etylacetato koncetracijai, lygiai kaip ir nehydruoto vandenilio iono koncentracija yra proporcinga visai rūkšties koncentracijai. Todel praskiestuose vandens tirpaluose antrosios (lėtos) reakcijos greitumas yra proporcingas viso etylacetato ir visos rūkšties koncentracijoms. Bet stipresniuose tirpaluose mes nebeturėsime šitų paprastų santykių ir gausime kitas greitumo konstantas ir negalėsime net numatyti iš anksto, kokios rūšies bus tos atmainos, nes neturime galimybės stipriuose tirpaluose nustatyti ne etylacetato hydrato koncentracijos, ne vandenilio ionų koncentracijos, nei kitų katalitiniai veikiančių kompleksų koncentracijos. Taigi stipresniuose tirpaluose kalbamos reakcijos mechanizmas iki šiol yra tamsus.

Falk'as, Nelson'as, Stieglitz'as ir kiti, kaip jau anksčiau paminėta, aiškina katalitinį rūkšties veikimą tuom, kad iš pra-

džios susidaro binarinis junginys iš esterio ir rūkšties, pavyzdžiui $CH_3COOC_2H_5.HCl$, paskum susidaro ternarinis kompleksinis junginys iš šito komplekso ir vandens $CH_3COOC_2H_5.HCl.H_2O$ ir jau toliau šitie kompleksai skyla, duodami:

1) $CH_3COOC_2H_5.HCl.H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH.HCl + CH_3COOH$ ir
2) $C_2H_5OH.HCl \rightleftarrows C_2H_5OH + HCl$.

Paminėti tyrinėtojai tvirtina, kad jiems ir kitiems pasisekė izoliuoti panašius bi ir ternarinius kompleksus.

Apie esterifikacijos ir hydrolizės komplikacijas ir apie stoką tam tikromis sąlygomis pusiausviros konstantos mes jau trumpai kalbėjome pusiausviros mokslo 3 §, paliesdami Jones'o ir Lapworth'o darbus. Mes tada jau matėme, kokios įtakos į pusiausviros konstantą turi chemiška reakcija tarp vandens ir HCl, kuri suriša dalį vandens. Taip pat jau mes matėme, kad esterifikacijos ir hydrolizės reakcijose, kurios vyksta ne vandens tirpaluose, vandens pridėjimas mažina reakcijos greitumą. Taigi vanduo, kuris yra vienas iš esterifikacijos reakcijos produktų, veikia kaipo neigiamas katalizatorius. Vadinasi, tokiais atvejais mes turime neigiamai autokatalitines reakcijas. Sąryšy su visu tuom Lewis ir Griffith kalba apie reakcijos mediumo pasikeitimą vykstant reakcijai, nes vienas reagentas nuosaikiai pakeičiamas kitu. Tokiomis sąlygomis greitumo konstanta keičiasi keičiantis reaguojančios skystos sistemos sudėčiai. Šiandien negalima panašių atmainų išaiškinti vien tik veikiančių masių dėsniu ir todėl Lewis ir Griffith kalba apie pakaitos efektus arba perstumos efektus. Tikrumoje mes čia turime reikalo su katalitiniais veikimais bent iš vienos komponentos pusės, kuri dalyvauja reakcijoje stechiometriškai. Su tokiais perstumos efektais mes ir turime reikalo esterifikacijos ir hydrolizės reakcijose, kuriose susidaręs vanduo arba aikvojamas vanduo atsiliepia teigiamai ar neigiamai į reakcijos greitumą. Savaimi suprantama, kad tokius efektus reiškia netik vanduo, bet ir kiti skysčiai. Apie šituos kitus skysčius mes šiandien neturime jokių kiekybinių davinių, o vandens veikimas šiek tiek ištirtas.

Grįžtame vėl prie esterio hydrolizės, kurioje katalizatorium funkcionuoja vandenilio ionai:

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightleftarrows CH_3OH + CH_3COOH.$$

Šitos reakcijos greitumo konstanta $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$.

Ostwald'as parodė dar 1893 metais, kad šita konstanta k pareina nuo esterio pradžios koncentracijos. Taip, temperatūra 25° C. vartojant HCl koncentracijos $\frac{2N}{3}$ kaipo katalizatoriu gaunama konstantai k šie skaičiai:

Esterio skaičius	$cm.^3$ k
2	24,19
1	21,96
0,5	20,71
0,3	19,91

Taigi išeina, kad juo didesnis pradžios esterio kiekis (kitaip sakant, juo mažesnis pradžios vandens kiekis) skystoje sistemoje juo didesnė greitumo konstanta. Bet paduotos čia greitumo konstantos nesulyginamos, nes vandens kiekiai keičiasi pereinant nuo vieno mišinio į kitą. Todel čia vandens koncentracijos negalima laikyti konstanta, negalima taikinti reakcijai monomolekulinės formulės. Pažymėsime kiekvienu atveju vandens koncentraciją ženklu w. Tad mes turėsime tokią greitumo lygtį:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot w\,(a-x).$$

Taigi padalinę anksčiau duotas konstantas į vandens kiekį w, mes gausime pataisytas konstantas.

Ostwald'o monomolekulinės konstantos	$\frac{k}{w}$ (pataisytos vandens žvilgsniu konstantos)
24,19	1,888
21,96	1,590
20,71	1,447
19,91	1,378

Čionai dydis w reiškia vandens kiekį visame mišinio tūryje, kuris Ostwald'o bandymuose buvo lygus 15 $cm.^3$ Iš šitos lentelės mes matome, kad atlikus reikalingas pataisas gaunama dar daugiau skirtingos konstantos kaip be pataisų. Tokį pat efektą mes

turime sekdami cukraus inversiją. Pakeičiant vandenį cukrumi (t. y. pridedant prie tirpalo vis daugiau ir daugiau cukraus) greitumo konstanta auga.

Pamėginsime dar pataisyti padėtį atsižvelgdami į tai, kad hydrolizės reakcija yra grįžtamoji reakcija ir kad tikrumoje tai reakcijai galioja tokia greitumo lygtis:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (b—x) (w—x) — k_2 x^2.$$

Čionai k_1 yra tiesioginės reakcijos greitumo konstanta, o k_2 adverniškos reakcijos; b yra metyl-acetato pradžios koncentracija, w vandens pradžios koncentracija ir x vandens arba esterio molekulių skaičius suskaldytas laiku t.

Integruodami šitą lygtį mes galime apskaityti k_1. Ši lentelė duoda vertės k, $\frac{k}{w}$ ir k_1 esterio hydrolizei, vartojant kaipo katalizatorių 0,1 N HCl temperatūra 25° C. Visuose bandymuose turėta 50 cm.³ mišinio

Esterio pradžios koncentracija	Esterio cm.³ skaičius ant 50 cm.³ mišinio	Vidutinė vandens koncentracija w	k	$\frac{k}{w}$	k_1
1,156	5 apytikriai	49,69	0,000726	0,0000146	0,0000130
1,7013	3	51,86	0,000690	0,0000133	0,0000124
0,2425	1	54,25	0,000660	0,0000122	0,0000118
0,1305	0,5	54,86	0,000606	0,0000110	0,0000109

Taigi, atsižvelgdami į adverniską reakciją mes vis tiek negauname konstantos. k_1, lygiai kaip ir $\frac{k}{w}$ mažėja didėjant vandens kiekiui ir atbulai. Galiop negaunama greitumo konstantos net ir atsižvelgiant į tai, kad nedisociuota molekulė HCl irgi veikia kaip katalizatorius. Vykstant reakcijai mišinio sudėtis keičiasi ir todel keičiasi ir HCl disociacijos laipsnis. Bet atlikus reikalingas pataisas del disociacijos laipsnio pasikeitimo visgi negaunama greitumo konstantos. Tokiomis sąlygomis belieka tik prileisti, kad čia vandens efektas yra neigiamai katalitinis ir

todel greitumo konstanta auga, kada vanduo surišamas arba aplamai prašalinamas iš mišinio, žodžiu, kada turi vietos vandens perstuma. Lewis ir Griffith priima, kaip ir Taylor'as, kad hydrolizės reakcija prasideda nuo susijungimo esterio ir vandens. Šitas susijungimas, kaip jau minėta, įvyksta akimirka. Bet vanduo, kaip mes žinome, pasižymi didele dielektrine konstanta, vadinasi, reiškia smarkų disociuojantį efektą. Pridėdami esterio prie mišinio mes sudarome vandens perstumą, nes surišame daugiau vandens. Vadinasi, gauname mediumą, kurio disociacijos galė yra silpnesnė. Be to, komplekso susidarymo pusiausviros konstanta irgi didėja, nes gaunama pastovesnis kompleksas. Tokiu būdu komplekso koncentracija smarkiau didėja negu tai būtų, jeigu pusiausviros konstanta nesikeistų. Kadangi reakcijos greitumas pareina nuo komplekso koncentracijos, tai ir suprantama, kad pašalinant arba surišant vandenį reakcijos greitumas didėja.

Kadangi visi skysčiai mažiau ar daugiau pasižymi disociuojančia gale, tai aprašytas čia vandens perstumos efektas turi pasireikšti ir su kitais skysčiais, tik silpnesniame laipsnyje. Jeigu abudu reagentai pasižymėtų ta pačia disociuojančia gale, tai nurodyto čia efekto visai nebūtų, vadinasi, greitumo konstanta nesikeistų. Taigi, anot Lewis'o ir Griffith neigiamas vandens katalitinis efektas visų pirma pareina nuo smarkaus disociuojančio vandens veikimo.

Atsižvelgdami į didelę reikšmę homogeninės katalizės ne vien laboratorijai, bet ir technikai, mes čia gan smulkiai aprašėme kai kuriuos homogeninės katalizės atsitikimus ir išdėstėme įvairias homogeninės katalizės teorijas. Užbaigsime šitą straipsnį nurodydami keletą pavyzdžių homogeninės katalizės taikinimo technikoje. Šampanui reikalingas labai tyrus cukrus. Taigi imama invertuotas cukrus, o tokio invertuoto cukraus gamyba remiasi vandenilio ionų katalitiniu veikimu. Kaipo katalizatorius vartojama anglio rūkštis, nes pasibaigus cukraus inversijai, šita rūkštis lengvai gali būti prašalinta karbonato pavidalu.

Viskozės (acetyl celulozės) gamyboje kaipo katalizatoriai vartojami vanduo, $ZnCl_2$, NH_4NO_3 ir kai kurios organinės druskos. Viskozė yra svarbi medžiaga stygoms gaminti. Bendra nuomone, kad stygos iš viskozės duoda ypatingai turtingus tonus,

Benzolo derivatai, kurie turi didelės reikšmės technikai, (vaistų, kvepalų ir dažų gamyba) gaunami Friedel'io-Kraft'o reakcija, vartojant sausą $AlCl_3$ kaipo katalizatorių. Galiop visi preservativai įvairiems skysčiams yra ne kas kita kaip neigiami katalizatoriai, pavyzdžiui, rūkšties pėdsnkai, kad prezervuoti H_2O_2 arba alkoholio pėdsakai, kad sulaikyti nuo oksidacijos chloroformą.

Heterogeninė katalizė.

§ 5. Difuzijos reikšmė heterogeninei kinetikai. Tirpimas ir kristalizacija. Keturi heterogeninių reakcijų tipai. Katalizė kietos ir skystos fazių kontakte. H_2O_2 katalizė. Katalizatorių nuodai ir promotoriai (talkininkai). Katalizės temperatūrinis koeficientas, kada funkcionuoja kaipo katalizatoriai kietų kūnų paviršiai, koloidinės dalelės ir enzimos. Armstrong'o cukraus inversijos tyrinėjimai su enzimomis. Katalizė kietos ir dujiškos fazių kontakte. Sieros rūkšties gamyba kontakto procesu. Langmuir'o teorija. Heterogeninės katalizės teorijos. Heterogeninės katalizės reikšmė technikai.

Garavimas ir sublimacija yra paprasčiausieji heterogeninės pusiausvyros pavyzdžiai. Sulyginti painesni pavyzdžiai yra tirpimas ir kristalizacija. Be to mes turime daugybę chemiškų reakcijų, kurios vyksta dviejų skirtingų fazių kontakto vietoje (galima sakyti plokštumoje, kuri perskiria abi fazes, vadinamoje tarpfazinėje plokštumoje). Visais tokiais atvejais mes turime reikalo su šiais procesais: 1) pati reakcija tarpfazinėje plokštumoje; 2) reakcijos produktų pašalinimas iš tos tarpfazinės plokštumos, ir 3) reaguojančių medžiagų prasiskverbimas į tarpfazinę plokštumą. Pirmasai iš tų procesų yra labai greitas, galima sakyti akimirkos procesas, tuom tarpu kai kiti du procesai pareina nuo difuzijos. Todel panašių reakcijų greitumui dažnai turi lemiančios reikšmės difuzijos procesai.

Šio skyriaus 1 § mes jau susipažinome su tirpimo procesu ir matėme, kad patsai tirpimas tarpfazinėje plokštumoje vyksta labai greitai, kad aplink kietą kūną susidaro sotus sluoksnis, kurio storumas juo mažesnis, juo smarkiau maišoma, ir kad tirpimo greitumą nulemia čionai medžiagos difuzija iš šito sotaus sluoksnio į tirpalą aplink jį. Mes tada susipažinome su Noyes'o,

Whitney'o ir Nernst'o kietų kūnų tirpimo proceso teorija ir matėme, kad nedidelės pašalinių medžiagų priemaišos dažniausiai neturi įtakos į tirpimo proceso greitumą. Kiek painesnis kitas procesas tarpfazinėje plokštumoje tarp kietos ir skystos fazių, būtent kristalizacija iš persotinto arba sotaus tirpalo. Šito proceso negalima apimti Noyes'o-Nernst'o teorija, tarp kitko ir todel, kad nedidelės pašalinių medžiagų priemaišos turi žymios įtakos į kristalizacijos greitumą. Šiaip jau kristalizacijos procesas skiriasi nuo tirpimo proceso tuom, kad jo greitumas sulyginti nedidelis ir gali būti patogiai sekamas ir matuojamas. Mark'as parodė, kad kristalizacijos greitumas nepareina nuo maišymo greitumo, jeigu tiktai tas maišymas pakankamai intensingas. Kadangi kristalo absorbuotos pašalinės medžiagos labai žymiai mažina kristalizacijos greitumą, tai iš čia tenka padaryti išvadą, kad ant kristalo paviršiaus susidaro tam tikras adsorbcijos sluoksnis, kuriame iš esmės ir vyksta kistalizacijos prosesas. Tokio adsorbcijos sluoksnio buvimas išeina ir iš persotinimo staigaus puolimo kristalizacijos pradžioje, sakysime per pusę minutės arba minutę, pridėjus kristalų prie persotinto tirpalo, Normalus kristalizacijos greitumas nusistato tik praėjus šitam laikui. Skirtingumas tirpimo ir kristalizacijos fenomenų reiškiasi ir tuom, kad medžiagos, kurios mažina kristalizacijos greitumą, neturi jokios įtakos į tirpimo greitumą, o kristalizacijos proceso painumas reiškiasi tuom, kad reakcijos laipsnis pareina nuo temperatūros. Pavyzdžiui, žemomis temperatūromis, sakysime apie 0°C. kristalizacijos greitumas apytikriai yra proporcingas persotinimo antrajam laipsniui, tuo tarpu kaip ta pati kristalizacija temperatūra 25°C. vyksta pagal monomolekulinę greitumo formulę. Antrojo laipsnio reakcijos temperatūrinis koeficientas yra 1, 5, o pirmojo laipsnio apytikriai 2. Šitie dalykai atrodo itin keistai ir iki šiol neišaiškinti.

Iš to, kad įvedus kristalą į persotintą tirpalą persotinimas iš pradžios smarkiai puola, Mark'as daro išvadą, kad iš pradžios ant kristalo paviršiaus labai greitai susidaro adsorbcijos sluoksnis, paskum kristalas auga sulyginti pamaži, taip kad to augimo greitumą galima patogiai išmatuoti. Kristalas auga sąskaiton adsorbcijos sluoksnio molekulių, o išaikvotos to adsorbcijos sluoksnio molekulės atstatomos iš sotaus tirpalo. Jeigu adsorbuotos pašalinės medžiagos negali prasiskverbti į kristalo tink-

lelį, tai tokios medžiagos trukdo kristalizaciją, vadinasi mažina jos greitumą. Tai reiškia, kad tos pašalinės medžiagos veikia čionai kaip katalizatoriaus nuodai heterogeninėje katalizėje, apie ką mes kalbėsime kiek vėliau, būtent, jos mažina aktingą reakcijos plotą. Toksai aktingo reakcijos ploto mažėjimas yra dažniausiai vaisius selektyvės ir negrįžtamosios adsorbcijos.

Kad adsorbcija lošia svarbų vaidmeni kristalizacijos procese, aišku ir iš to, kad tiktai tokie dažai trukdo kristalizaciją, kuriais kristalai nudažomi. Pavyzdžiui, geltonu chinolino dažu galima nudažyti kalio sulfato kristalus. Tasai dažas žymiai trukdo kalio sulfato kristalizaciją. Antra vertus, metyleno mėlynu dažu negalima nudažyti kalio sulfato kristalų, ir tasai dažas neturi jokios įtakos į šitos druskos kristalizaciją.

Freundlich'as pabrėžia didelę reikšmę pašalinių medžiagų pėdsakų kristalizacijos procesui. Taip, medžio anglio vartojimas įvairių tirpalų valymui ir jų dekolorizacijai remiasi priemaišų lėtinančių veikimu. Taip pat gyvų sutvėrimų audiniuose įvairių kristalų susidarymas, kaip, pavyzdžiui, žemčiugų susidarymas, pareina nuo pašalinių medžiagų. Galiop galima tomis pašalinėmis medžiagomis išaiškinti ir tos pačios medžiagos kristalizaciją įvairiomis formomis, pavyzdžiui paprasta druska kristalizuojasi iš tirpalo oktaedrais, jeigu prie tirpalo prideta šiek tiek šlapumo medžiagos. Iš tyrų tirpalų druska kristalizuojasi kubais. Mark'as parodė, kad netik organinės, bet ir neorganinės medžiagos turi įtakos į kristalizacijos procesą. Pavyzdžiui, kalio sulfato kristalizacija eina žymiai lėčiau, jeigu prie tirpalo pridėta šiek tiek kalio nitrato arba kalio karbonato, ir beveik du syk greičiau, jeigu pridėta kalio chloridas.

Kai del kristalizacijos iš skystos druskos aukšta temperatūra, tai šitą procesą daug supkiau sekti kaip kristalizaciją iš sotaus arba persotinto tirpalo. Gernez'as, galima sakyti, pirmutinis pamėgino išmatuoti tokios kristalizacijos greitumą, sekdamas, kaip skleidžiasi tarpfazinė plokštuma (rubežius tarp kietos kristališkos būklės ir skystos būklės) vamzdžiuose nuo 1 ligi 7 m/m. diametro. Taigi Gernez'as matavo vadinamą linijinį kristalizacijos greitumą. Jis tokiu būdu sekė sieros ir fosforo kristalizaciją ir parodė, kad juo didesnis skystos fazės peršaldymas, juo didesnis kristalizacijos greitumas. Vėliau tuo pačiu klausimu užsiėmė Tammann'as ir jo mokiniai ir atliko kristali-

žacijos tyrinėjimus žymiai didesniame temperatūros intervale. Jis parodė, kad visais atvejais kristalizacijos greitumas yra peršaldymo funkcija: kada peršaldymas nedidelis, kristalizacija yra lėta; žeminant temperatūrą kristalizacijos greitumas didėja ir pasiekia tam tikrą maksimumą, kuris nesikeičia tam tikrame temperatūros intervale. Bet peržengus šitą temperatūros intervalą kristalizacijos greitumas vėl mažėja. Taigi, kristalizacijos kreivė čia susideda iš trijų dalių: 1) iš kylančios aukštyn, 2) iš gulsčios dalies, ir 3) iš puolančios žemyn dalies. Tammann'as mano, kad šita kreivės forma netiek pareina nuo kristalizacijos greitumo, kiek nuo greitumo, kuriuo išeina iš sistemos šilima, kristalizacijos proceso atpalaiduota. Ta kristalizacijos šilima visų pirma pasireiškia tarpfazinėje plokštumoje, palaiko skystą medžiagą, artimiausią šitai tarpfazinei plokštumai, aukštesne temperatūra kaip tirpimo temperatūra, ir tokiu būdu yra priežastimi mažesnio kristalizacijos greitumo. Šitas veiksnys didėjant peršaldymui turi vis mažiau ir mažiau įtakos ir galiop kada atpalaiduotas kristalizacijos šilimos nuostolis eina tokiu tempu, kad tarpfazinėje plokštumoje nusistato tirpimo temperatūra, tai kristalizacija vyksta nuolatiniu greitumu. Nupuolus tarpfazinės plokštumos temperatūrai dar žemiau, vadinasi, žemiau stingimo temperatūros, ima mažėti ir kristalizacijos greitumas, kaip aplamai mažėja reakcijų greitumas puolant temperatūrai. Visa tai liečia vadinamą linijinį kristalizacijos greitumą. Savaimi suprantama, kad tai yra itin sudėtinas dydis. Todel buvo daroma pastangų nustatyti tikrą kristalų augimo greitumą, sekant atskirų kristalo plokštumų augimą. Šituo klausimu ypatingos reikšmės turi Nacken'o tyrinėjimai.

Faktas, kad visi kristalai sudaro poliedrus, rodo, kad kristalai auga nevienodu greitumu ant įvairių plokštumų. Jeigu įvairios kristalo plokštumos augtų vienodai, vadinasi, jeigu kristalizacijos greitumas būtų tas pats visokiomis kryptimis, tai visi kristalai būtų sferiškos formos. Nacken'as sekė mikroskopiškų kristalų augimą po mikroskopu ir konstatavo, kad įvairios kristalo plokštumos auga nevienodai ir kad tas augimo skirtumas darosi juo didesnis, juo aukštesnė kristalizacijos temperatūra. Jis, prijungęs mažutį kristalą prie metališkos vielos, sugebėjo reguliuoti kristalo temperatūros nuostolį arba prieauglį. Žodžiu, Nacken'as galėjo suteikti kristalui bet kurią pageidaujamą tem-

peratūrą ir tokiu būdu sugebėjo reguliuoti kristalo augimą. Jo bandymų vaisiai nesuderinami su čia išdėstyta Tammann'o nuomone. Nacken'as parodė, kad kol kristalizacijos šilima buvo didesnė kaip šilimos nuostolis, tarpfazinėje plokštumoje buvo tirpimo temperatūra. Tokiomis sąlygomis susidarydavo kristalai hemisferinės arba elipsoidinės formos (hemisferinę formą duodavo kristalai taisyklingos sistemos, o elipsoidinę kristalai kitų sistemų). Jeigu gi kristalizacijos šilima yra mažesnė kaip šilimos nuostolis, tai kristalizacija prasideda ant tokių plokštumų, kurios pasižymi mažiausiu kristalizacijos greitumu. Tokiu būdu susidaro plokštuma ant apvalaus kieto kūno. Kada šilimos nuostolis darosi dar didesnis, tai kristalizacija prasideda ir ant tokių plokštumų, kurios pasižymi didesniais kristalizacijos greitumais. Todel Nacken'as mano, kad kristalizacijos kreivė, susidedanti iš kylančios, gulsčios ir puolančios dalių, iš tikrųjų atvaizduoja kristalizacijos greitumo variacijas su temperatūra. Tai yra molekulių judėjimo energijos funkcija arba kristalo diegų judėjimų, kurie, susidurdami su kristalo plokštuma ir priklausomybėje nuo jų energijos tūrinio, arba užima tam tikrą padėtį kristalo tinklelyje arba atšoka nuo kristalo paviršiaus. Taigi, be abejo, šitam procesui turi didelės reikšmės Maxwell'io greitumų padalinimo principas ir tikimykės dėsniai. Galiop ir skystimo klampumas turi įtakos į kristalizacijos greitumą, būtent mažina tą greitumą.

Grįžtant prie chemiškų priemaišų įtakos į kristalizacijos greitumą, paminėsime, kad Tammann'ui reikėjo 5 sykius perkristalizuoti benzilą, kol buvo pasiektas maksimalinis tos medžiagos kristalizacijos greitumas. Pridėjęs 8% benzofenono prie benzilo Tommann'as konstatavo, kad benzilo kristalizacijos linijinis greitumas sumažėjo nuo 433 m/m. per minutę iki 250 m/m. Freundlichas mano, kad to priežastis yra priemaišų adsorbcija tarpfazinėje plokštumoje. Galiop Pickard'as parodė, kad pridedant prie benzofenono brenzkatechino relatyvi benzofenono kristalizacijos greitumo depresija gali būti išreikšta tokia lygtimi: $\frac{g-g'}{g} = kc^{1/n}$. Šitoje lygtyje g reiškia kristalizacijos greitumą iš tyraus skysto benzofenono, g' iš mišinio benzofenono ir brenzkatechino, c reiškia priemaišų koncentraciją, n tam tikrą konstantą, didesnę kaip vienetas, ir k proporcingumo veiksnys. Šita

formulė kaip tik ir yra adsorbcijos tarpfazinėje plokštumoje reikšmės įrodymas (žiūr. Chemiškos pusiausviros mokslas, § 8, koloidų adsorbcija).

Bet ne tik priemaišos slopina kristalizacijos greitumą. Slopinančios įtakos turi ir skysčio klampumas: juo mažesnis skysčio klampumas, juo didesnis kristalizacijos greitumas.

Galiop ir solvacija (kompleksų susidarymas iš tirpinio ir tirpintuvo molekulių arba aplamai kompleksų susidarymas) slopina kristalizacijos greitumą, kaip rodo Walton'o ir Braun'o bandymai, liečią ledo kristalizaciją iš peršaldyto vandens, kuriame ištirpinta šiek tiek druskų. Kristalizacijos greitumo depresija eina čia lygiagrečiai druskų hydratacijai. Taip, eilėje Li, Na, K už vis smarkiau jungiasi su vandeniu Li, silpniau K. Li druskos smarkiau slopina ledo susidarymo greitumą kaip K druskos.

Visa tai liečia kristalizaciją iš persotinto tirpalo arba iš sutirpintų aukštomis temperatūromis medžiagų, įdėjus į skystį kristalų. Kai del spontaninės kristalizacijos iš persotintų tirpalų arba iš sutirpintų aukštomis temperatūromis medžiagų, tai tokiai kristalizacijai galioja visa tai, kas anksčiau pasakyta. Galima manyti, kad spontaninė kristalizacija prasideda susidarymu agregatų iš dviejų ar daugiau molekulių, kurie, agregatai, paskum virsta didelėmis koloidinių dalelių didumo ir galiop pilnu kristalu. Taigi šita spontaninė kristalizacija eina laipsniais, kurie sudaro ištisas serijas. Kristalo branduolio susidarymo greitumas, kaip ir kristalizacijos greitumas, vienodai pareina nuo temperatūros, būtent, puolant temperatūrai pasiekia tam tikrą maksimumą ir dar toliau puolant temperatūrai ima smarkiai mažėti. Taigi ir čia tenka skaitytis su tikimybe energijos pasidalinimo tarp molekulių tam tiktra temperatūra ir su asociacija molekulių žemos transliacijos energijos, kad sudarytų kristalo branduolį. Kadangi medžiagos tirpingumas pareina nuo tos medžiagos dalelių didumo, tai aišku, kad persotintam tirpale turi iš pradžios susidaryti tam tikro didumo kristalų branduoliai, kad galėtų tokiam tirpale prasidėti kristalų augimas. Kada tie kristalų branduoliai pasiekia koloidinių dalelių dimensijas, tai priemaišų adsorbcija tomis koloidinių dimensijų dalelėmis turi pasireikšti žymia kristalizacijos greitumo depresija.

Aprašyti pirmam šio skyriaus straipsnyje tirpimo procesai ir šitame straipsnyje kristalizacijos procesai yra heterogeninės

kinetikos pavyzdžiai srityje tarp kietos ir skystos fazių. Šitie tirpimo ir kristalizacijos procesai sudaro kaip ir perėjimą į chemiškų reakcijų sritį tarpfazinėje plokštumoje. Čia gali būti tokie atsitikimai: 1) reakcija srityje tarp kietos ir kietos fazių; 2) tarp kietos ir skystos fazių; 3) tarp skystos ir skystos fazių; 4) tarp skystos ir dujiškos fazių, ir galiop 5) tarp kietos ir dujiškos fazių. Visa tai sudaro chemiškos heterogeninės kinetikos sritį. Kadangi chemiškų reakcijų greitumas tarpfazinėse plokštumose visų pirma del sustiprintos reaguojančių medžiagų koncentracijos, kaip adsorbcijos išdava, dažnai būna žymiai padidintas, tai visos tokios rūšies reakcijos sudaro heterogeninės katalizės sritį. Mes čia smulkiau apsistosime tik ties reakcijomis srityje tarp kietos ir skystos fazių ir tarp kietos ir dujiškos fazių, visiškai neliesdami kitų tarpfazinių sričių. Dažnai ant kieto paviršiaus chemiška reakcija vyksta labai dideliu greitumu, beveik akimirka. Bet aplamai tokių katalitinių reakcijų greitumas pareina nuo reaguojančių medžiagų koncentracijos ant kieto paviršiaus, nuo greitumo reakcijos produktų susidarymo, nuo greitumo, kuriuo reaguojančios medžiagos pasiekia šitą kietą paviršių, ir galiop nuo greitumo, kuriuo reakcijos produktai prašalinami nuo kieto paviršiaus. Reaguojančių medžiagų koncentracija ant kieto paviršiaus nulemia reakcijos laipsnį ir reakcijos greitumą, kaip tai išeina iš vandenilio peroksido katalizės su pagalba koloidinės platinos zolio tyrinėjimų.

Visi heterogeninės katalizės atsitikimai sudaro šiuos 4 reakcijų tipus:

1) Kada reaguojančių medžiagų koncentracija ant kieto paviršiaus yra didelė sulyginti su to paviršiaus didumu, tai vadinamas aktingas paviršius visą laiką yra sotus reaguojančios medžiagos atžvilgiu. Taigi koncentracija $C = \text{konstant.}$ ir $\frac{dx}{dt} = k.$ Vadinasi, tokiomis sąlygomis reakcija eina nuolatiniu greitumu ir mes turime nulinio laipsnio reakciją.

2) Jeigu reaguojančios medžiagos koncentracija C_k ant kieto kūno paviršiaus visą laiką yra proporcinga tos pačios medžiagos koncentracijai C_{sk} skystime, kuriame randasi kietos koloidinės dalelės, tai reakcijos greitumas tokiais atvejais yra $\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$ ir mes turime reakciją pirmojo laipsnio. Čionai $a = C_{sk} =$ rea-

guojančios medžiagos koncentracija skystime reakcijos pradžioje vadinasi, kada $t = 0$.

Jeigu mes turime silpną reaguojančios medžiagos tirpalą, tai tos medžiagos koncentracija C_k ant kietų dalelių paviršiaus mažės žymiai pamažiau už tos medžiagos koncentraciją C_{sk} skystime. Tai yra Freundlich'o adsorbcijos lygties $u = k\, x^{1/n}$ išdava. Šitoje adsorbcijos lygtyje u reiškia reaguojančios medžiagos adsorbuotą kiekį, o x tos pačios medžiagos koncentraciją tirpale. k ir n yra specifinės teigiamos konstantos, charakteringos adsorbuojančioms kietoms dalelėms ir reaguojančiai medžiagai. Tokiais atsitikimais konstanta k pagal monomolekulinę greitumo formulę nuolat didės ir teks naudotis arba bimolekulinių reakcijų formule arba monomolekulinių reakcijų modifikuota formule.

4) Kada reaguojančios medžiagos koncentracija tirpale C_{sk} yra maža arba kada tirpalo klampumas yra didelis, tai reakcijos greitumą nulemia reaguojančios medžiagos difuzija per tirpalą į kietą paviršių. Taigi tokiais atsitikimais mes turėsime monomolekulinę reakciją (ne tikrą, bet tariamąją).

Visa tai liečia, kada ant kieto paviršiaus tereaguoja tik viena molekulė. Kada reaguoja dvi ar daugiau molekulių, mes turime komplikacijas, kurias ir paliesime nagrinėdami kai kuriuos konkrečius atsitikimus.

Reakcijoms tirpaluose arba aplamai skystose sistemose vartojami kaipo kieti katalizatoriai: metališka platina, arba platinos kempinė, arba platinos milteliai, arba koloidinės platinos dalelės (platinos zolis=kolojidinis platinos tirpalas), arba galiop enzimos, kurios yra labai panašios koloidinėms dalelėms. Ir kitų metalų kieti paviršiai, lygiai kaip ir koloidiniai tirpalai, dažnai funkcionuoja kaipo katalizatoriai heterogeninėje katalizėje. Duodame čia ištrauką iš Bredig'o ir jo bendradarbių tyrinėjimų, liečiančių vandenilio peroksido katalizę vandens tirpale. Katalizatoriais buvo vartojami platinos zolis ir kraujo enzima (kraujo katalazė). Ši lentelė rodo, kad koloidinių dalelių ir enzimos katalitinis veikimas yra labai panašus.

Kraujo katalazė			Koloidinė platina		
Laikas t minut.	$C_{H_2O_2}$	k (monomol)	Laikas t minut.	$C_{H_2O_2}$	k (monomol.)
0	39,7	—	0	47,4	—
5	32,2	0,0175	10	37,9	0,0097
10	26,7	0,0163	20	30,0	0,0099
20	17,8	0,0176	30	23,6	0,0101
30	11,6	0,0185	40	18,2	0,0104
50	4,8	0,0191	60	11,0	0,0106

Šitoje lentelėje $C_{H_2O_2}$ reiškia vandenilio peroksido koncentraciją. Reakcija monomolekulinė vistiek, ar katalizatorius platinos zolis, ar kraujo katalazė. Taigi abiejų katalizatorių veikimas yra nepaprastai panašus ir todel Bredig'as savo laiku pavadino metališkus zolius neorganiniais fermentais. Čia mes turime antrojo tipo heterogeninę katalizę.

Be to, Bredig'as kartu su Teletov'u 1906 metais ištyrė metališkos platinos (pavidale labai plonų lapelių) katalitinį efektą tai pačiai reakcijai:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Platina buvo vartojama cilinderio pavidalu ir tas cilinderis buvo sukamas tam tikru greitumu, kad pakankamai maišytų vandenilio peroksido tirpalą. Pasirodė, kad ir šituo atveju, kaip ir vartojant katalizatoriais platinos zolį arba enzimą, vandenilio peroksido skilimas yra monomolekulinė reakcija. Bet konstanta šitos reakcijos pasirodo tokiomis sąlygomis atvirkščiai proporcinga tirpalo tūriui, kaip tai matyti iš šios lentelės, paimtos iš Bredig'o ir Teletov'o darbo.

Tūris cm.^{3}	0,4343 k temperat.=25°C.
450	0,0060
675	0,0046
1350	0,0020

Platinos cilinderis buvo sukamas greitumu 245 sukimai per minutę. Taigi išeina, kad kV=konstant. Tuom metališkos platinos katalitinis veikimas skiriasi nuo platinos koloidinių dalelių ir enzimų katalitinio veikimo.

Vandenilio peroksido skilimas tokiomis sąlygomis yra labai panašus kieto kūno tirpimui ir todel ir čia mes be abejo turime ploną sotų sluoksnį ant kieto paviršiaus, ir toksai sluoksnis yra tikras reakcijos paviršius. Tai išeina ir iš Bruner'io tvirtinimo, patikrinto Bredig'o, kad platinos cilinderio „kvadratinės dimensijos" sudaro efektingą paviršių.

Paminėsime čia dar keletą heterogeninės katalizės skystose sistemose pavyzdžių. Violetinės spalvos chromo chloridas labai blogai tirpsta vandeny. Bet pridėjus $CrCl_2$ pėdsakų toksai chloridas tirpsta vandeny labai gerai. Šitą procesą mes galime išreikšti tokia lygtimi:

$$CrCl_3 \text{ (netirpsta)} + CrCl_2 = CrCl_2 + CrCl_3 \text{ (tirpsta)}.$$

Chemiškai tyras cinkas blogai tirpsta rūkštyse, bet, jeigu cinkas turi priemaišų geležies ar kitų, už jį tauresnių, metalų, tai tirpimas eina labai smarkiai. Čia mes irgi turime heterogeninę katalizę ir jos mechanizmas aiškus. Čia cinko dalelės su tauresnio metalo dalelėmis sudaro visą eilę trumpai uždarytų galvaninių celių, ir todel cinkas su didesniu ionizacijos spaudimu kaip geležis arba varis, arba platina, labai smarkiai tokiomis sąlygomis ionizuojasi.

Tokios pat rūšies yra įvairių ionų oksidacija ir redukcija metališkos platinos (platinuotos ir neplatinuotos) įtakoje, kaip vandenilio peroksido katalizė metališkos platinos įtakoje. Pavyzdžiui, Oberer'as pastebėjo, kad kobalto sulfatas $Co_2(So_4)_3$ smarkiau redukuojasi, atiduodamas deguonį, jeigu į tirpalą įkišime platinos vielą. Čionai mes turime perėjimą trivalenčių kobalto ionų į dvivalenčius (redukcija). Panašiai, kaip pastebėjo Manchot'as ir Herzog'as, kobalto kaliocianato oksidacija vyksta žymiai smarkiau platinos įtakoje pagal reakciją:

$$Co(CN)_6''' + H \rightarrow Co(CN)_6'' + H.$$

Vadinasi, šita oksidacija varoma tirpaluose su laisvais vandenilio ionais, t. y. pridedant rūkšties. Galiop, platina turi įtakos ir į šios reakcijos greitumą:

$$Ti^{\cdots}+H^{\cdot}\rightarrow Ti^{\cdots\cdot}+H$$

titano sulfatatas titani sulfatas.

Vadinasi, ir šita reakcija vyksta rūkščiame tirpale su laisvais vandenilio ionais. Šita paskutinė reakcija nuodugniai ištirta Denham'o, kuris vartojo greitai sukamą smulkų tinklelį iš platinos vielos kaipo katalizatorių, ir parodė, kad, pridėjus į tirpalą pakankamai rūkšties, reakcija yra monomolekulinė ir visais žvilgsniais yra panaši į vandenilio peroksido katalizę metališkos platinos įtakoje. Tas pats reikia pasakyti ir apie visas anksčiau paminėtas ionų oksidacijos ir redukcijos reakcijas. Jos visos yra panašios kieto kūno tirpimui ir todel joms visoms tinka monomolekulinė formulė. Temperatūrinis tokių reakcijų koeficientas, kada katalizatorium vartojama metališka platina sukamo cilinderio pavidalu, yra žemas, būtent vidutiniškai 1,3. Tai įrodymas, kad čionai reakcijos greitumą nulemia difuzijos procesas, būtent prašalinimas difuzijos keliu reakcijos produktų iš sōtaus sluoksnio ir pristatymas reaguojančių medžiagų per šitą sotų sluoksnį iki kieto paviršiaus. Bet visos čia paminėtos reakcijos, kaip ir vandenilio peroksido katalizė, vyksta koloidinių metalų dalelių arba enzimų įtakoje ir dar smarkiau kaip metališkų kietų paviršių įtakoje. Bet temperatūrinis greitumo koeficientas, kada vartojami katalizatoriais enzimos arba koloidinės dalelės, yra žymiai didesnis, būtent apie 2. Tokiu temperatūriniu koeficientu, kaip mes žinome, charakterizuojasi tikros chemiškos reakcijos (čia visą laiką kalbama apie greitumo padidėjimą, pakilus temperatūrai 10^{0}). Šitas faktas nėra galutinai išaiškintas dar ir šiandien. Bet aplamai visoms toms reakcijoms galioja Noyes'o-Whitney'o-Nernst'o teorija. Jos visos priklauso antrajam heterogeninės katalizės tipui. Kad difuzija turi lemiančios įtakos į šitų reakcijų greitumą, seka ir iš to, kad jų greitumas mažėja, dirbtinai padidinus tirpalo klampumą. Galop šitose reakcijose katalizatorius neturi įtakos į pusiausviros konstantą. Vadinasi, vienodai paliečia tiesioginės ir adverniškos reakcijos greitumas.

Grįždami vėl prie vandenilio peroksido katalizės, paminėsime, kad Bredig'as ir Müllėr'is von Berneck'as parodė, kad šita reakcija nėra monomolekulinė, kada katalizatorium vartojama koloidinė platina ir kada vandenilio peroksido koncentracija yra maža. Tokiomis sąlygomis greitumo konstanta rodo aiškią ten-

denciją augti. Vadinasi, tokiomis sąlygomis šita reakcija yra trečiojo tipo. Bet tokią reakcijos eigą galima išaiškinti adsorbcija. Pagal Gibbs'ą tarpfazinėje srityje adsorbuotas medžiagos kiekis yra: $u = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$ (žiūr. pusiausviros mokslas, § 8). Jeigu adsorbuoto sluoksnio storumas yra δ, tai u/δ yra medžiagos koncentracija šitame sluoksnyje. Vadinasi, tai yra tirpinio aktinga masė ant katalizatoriaus paviršiaus. Šita koncentracija yra žymia didesnė kaip tirpalo masėje ir todel suprantama, kad ant kieto kūno arba kietos dalelės paviršiaus reakcija vyksta žymiai greičiau kaip tuo atveju, kada tirpale nėra kietų dalelių. Šiandien bendra nuomonė, kad pats adsorbcijos procesas yra akimirkos procesas. Taip pat labai greita yra pati reakctja tarp adsorbuotų medžiagų. Todel suprantama, kad difuzijos procesas, kuriuo reaguojančios medžiagos prasimuša per reakcijos produktų sluoksnį iki kietų dalelių paviršiaus, tokiomis sąlygomis dažnai nulemia reakcijos greitumą. Taigi, kada koncentracija H_2O_2 tirpale didėja, tai didėja ir reaguojančios medžiagos koncentracija ant koloidinių dalelių paviršiaus, bet ne taip greitai, ir todel asimptotiškai pasiekia sotumą. Vadinasi, pasiekia tokią padėtį, kada ta koncentracija ant koloidinių dalelių paviršiaus nebepriklauso nuo reaguojančios medžiagos koncentracijos tirpalo masėje. Tokiomis sąlygomis mes turėsime nuolatinį reakcijos greitumą $\frac{dx}{dt} = kc =$ = konstant., nes c bus pastovus dydis. Vadinasi, tokiomis sąlygomis mes turėsime heterogeninę katalizę pirmojo tipo. Bet, vykstant reakcijai H_2O_2 koncentracija adsorbuotame sluoksnyje pasidarys didesnė kaip tirpalo masėje, ir kadangi reakcijos greitumas pareina nuo koncentracijos ant koloidinių dalelių paviršiaus, tai, artinantis reakcijai prie galo, jos greitumas ims didėti, kitaip sakant, ims didėti greitumo konstanta. Tuo tik ir tegalima išaiškinti anksčiau paminėtus Bredig'o ir Müller'io von Bernek'o pastebėjimus del H_2O_2 katalizės silpnuose tirpaluose. Teoriškai niekuomet negali būti paprasto proporcingumo tarp paviršiaus koncentracijos ir koncentracijos tirpalo masėje, nes pati reakcija vyksta tik adsorbcijos sluoksnyje. Taigi teoriškai negali būti tokios padėties, kad reakcija būtų tikrai monomolekulinė. Bet praktiškai gali susidaryti tokia padėtis, kad per tam tikrą laiką

santykis $\frac{\text{paviršiaus koncentracija}}{\text{koncentracija tirpale}}$ pasilieka pastovus. Tokiomis sąlygomis, t. y. tam tikrose koncentracijos ribose, mes turėsime antrojo tipo reakciją. Jeigu mes galėtumėm nustatyti tiksliai paviršiaus koncentraciją ir išreikšti greitumo konstantą ta paviršiaus koncentracija, tai mes, be abejo, gautume tikrą monomolekulinę konstantą. Bet šiandien labai sunku sekti, kaip keičiasi paviršiaus koncentracija su laiku.

Kaip jau paminėta, temperatūrinis reakcijos koeficientas būna didesnis, kada katalizuojama koloidinėmis dalelėmis arba enzimomis, ir mažesnis, kada katalizuojama kietais metališkais paviršiais. Mes jau anksčiau matėme, kad reakcijos greitumą nulemia lėčiausis iš visų dalyvaujančių reakcijoje procesų. Adsorbcija, kaip jau pasakyta, yra akimirkos procesas. Taigi, jeigu reaguojančios medžiagos pasiekia kietą katalizatoriaus paviršių kapiliarinių jėgų veikimu, tai, kadangi tos jėgos veikia irgi labai greitai, tai tokiu atveju lėtesnis procesas bus pati chemiška reakcija, ir todel tokiu atveju mes turėsime temperatūrinį koeficientą, charakteringą tokioms reakcijoms, būtent apie 2. Taip iš tikrųjų ir yra, kaip mes jau matėme, kada katalizuojama enzimomis ar koloidinėmis dalelėmis. Antra vertus, kada reaguojančios medžiagos pasiekia kietą paviršių difuzijos keliu, tai, atsižvelgdami į tai, kad kapiliarinių jėgų veikimas reiškiasi tik labai mažais atokumais, mums bus aišku, kad tokiu atveju reakcijos greitumą nulems difuzija. Iš tikrųjų taip ir yra, kada katalizatorium būna kietas metališkas paviršius, nes tada nustoja reikšmės kapiliarinės jėgos, kurios ypatingos reikšmės turi tik tada, kada katalizatorius susideda iš daugybės smulkių dalelių. Tokiu atveju mes ir gauname žemą temperatūrinį koeficientą, būtent 1,3.

Kai kurie tyrinėtojai nori išaiškinti aukštą greitumo temperatūrinį koeficientą, kada katalizatoriais vartojamos enzimos ir koloidinės dalelės, Brown'o judėjimais (žiūr. pusiausviros mokslas, koloidai, § 8). Tie tyrinėtojai mano, kad koloidinių dalelių arba enzimų Brown'o judėjimai taip smarkiai maišo tirpalą, kad difuzijos sluoksnis pašalinamas tuo pačiu greitumu, kokiu jis susidaro. Taigi tokiomis sąlygomis mes ir matuojame temperatūrinį koeficientą to chemiško proceso, kuris vyksta adsorbcijos sluoksnyje. Bet šiandien ginčytinas dar klausimas, ar

Brown'o judėjimai pašalina difuzijos sluoksnį, ar ne, ir aplamai ar tie Brown'o judėjimai turi kokios nors įtakos į reakciją. Bredig'as ir Teletow'as iš savo bandymų H_2O_2 katalizės su koloidine platina apskaito, kad sotaus sluoksnio apie koloidines daleles storumas yra 0,05 m/m., t. y. tokio pat didumo kaip sotus sluoksnis tirpstant kietam kūnui vandeny. Taigi tenka abejoti, ar Brown'o judėjimai gali pašalinti tokį difuzijos sluoksnį. Todel aukšto temperatūrinio koeficiento Brown'o judėjimų teorija neišlaiko kritikos.

Denham'as mano, kad smulkių dalelių paviršiaus įtempimo energija, apskaityta 1 cm.^{2} paviršiaus, yra didesnė už kieto metališko paviršiaus energiją. Denham'as nurodo į tai, kad tos pačios medžiagos tirpingumas būna didesnis, kada jos dalelės smulkesnės. Taigi išeina, kad ant koloidinių dalelių paviršiaus adsorbcija yra smarkesnė kaip ant kietų metališkų paviršių to paties ploto, kaip smulkių dalelių plotas. Tuom Denham'as ir nori išaiškinti aukštesnį temperatūrinį koeficientą, kada katalizatoriais vartojamos enzimos ir koloidinės dalelės. Bet sunku eliminuoti difuzijos procesus iš Denham'o argumentacijos. Nepaisant labai didelio adsorbcijos greitumo, kada tirpinys randasi labai arti prie kieto paviršiaus, visgi išaikvotas reakcijos tirpinys turi būti papildytas iš tirpalo masės, ir toksai papildymas gali įvykti tik difuzijos keliu, vistiek ar mes turime reikalo su smulkiomis katalizuojančiomis dalelėmis ar su kietais katalizuojančiais paviršiais.

Galiop paminėsime čionai Armstrong'o tyrinėjimus, kurie liečia pieno cukraus hydrolizę enzimų pagalba (ypač laktazės). Tai yra labai įdomūs heterogeninės katalizės atsitikimai, ypač adsorbcijos teorijos žvilgsniu. Armstrong'as konstatavo, kad hydrolizuojant koncentruotus pieno cukraus tirpalus su mažais laktazės kiekiais kaipo katalizatorius, hydrolizuotas cukraus kiekis per tam tikrą laiką, sakysime per 46 valandas, buvo tas pats įvairių koncentracijų tirpalams. Vadinasi, čia mes turime apsilenkimą su masių veikimo dėsniu ta prasme, kad hydrolizuotas cukraus kiekis nėra proporcingas cukraas koncentracijai. Ši lentelė, paimta iš Armstrong'o tyrinėjimų, rodo tai.

Pieno cukraus pradžios koncentracija	$^0/_0$hydrolizuoto cukraus per 46 val.	Absoliutinis hydrolizuoto cukraus kiekis
10%	22,2	2,22
20 „	10,9	2,18
30 „	7,7	2,21

Antra vertus, silpniems pieno cukraus tirpalams, vadinasi tokiems, kuriuose enzimos kiekis buvo sulyginti su cukraus kiekiu didesnis, Armstrong'as įrodė, kad hydrolizuoto cukraus kiekis yra proporcingas cukraus koncentracijai tirpale, kaip matyti iš šios lentelės, paimtos iš Armstrong'o darbų.

Pieno cukraus pradžios koncentracija 100 cm.^{3} tirpalo	Hydrolizuotas cukraus kiekis per 3 valandas	Monomolekulinė greitumo konstanta
1,0 gram.	0,185 gram.	0,0296
0,5 „	0,098 „	0,0298
0,2 „	0,0416 „	0,0337

Freundlich'as parodė, kad kūnai su hydroksilo grupe teigiamai adsorbuojami, vadinasi mažina paviršiaus įtempimą. Antra vertus, W. C. Lewis parodė, kad 6% cukraus tirpalas neturi įtakos į paviršiaus įtempimą plokštumoje tarp alyvos ir vandens sluoksnių. Taigi išeina, kad paviršiaus koncentracija stipresnių cukraus tirpalų lengvai pasiekia sočią padėtį. Žodžiu, tai reiškia, kad ta paviršiaus koncentracija praktiškai pasilieka pastovus dydis net ir tuo atveju, kada žymiai didėja cukraus tirpalo koncentracija. Hydrolizuoto cukraus kiekis Armstrong'o bandymuose pareina nuo adsorbuoto paviršutinių sluoksnių cukraus kiekio. Taigi, kada cukraus tirpalas yra pakankamai stiprus, mes ir gauname: $\frac{dx}{dt} = kS = K$. Žodžiu, hydrolizuoto cukraus kiekis nepareina nuo cukraus koncentracijos tirpale.

Prie tų pačių išvadų priėjo Hudson'as, sekdamas paprasto cukraus hydrolizę su invertaze. Vadinasi, tokiais atvejais reakcijos laipsnį nulemia ne difuzijos procesas, o chemiškas procesas paviršutiniame sluoksnyje, arba, tiksliau sakant, adsorbuotamę enzimos dalelių sluoksnyje.

Kada sekama silpnesnių cukraus tirpalų hydrolizė, tai cukraus koncentracija enzimos dalelių adsorbuotame sluoksnyje maždaug yra proporcinga cukraus koncentracijai tirpale ir tada mes turime monomolekulinę reakciją. Žodžiu, tokiu atveju reakcijos laipsnį nulemia difuzijos procesas.

Galop paminėsime čia dar Nelson'o ir Vosburgh'o bandymus, kurie liečia cukraus hydrolizę invertazės įtakoje ir esant žinomam kiekiui vandenilio ionų. Tie du tyrinėtojai parodė, kad invertazė, medžio anglio arba aluminio hydroksido adsorbuota, reiškia tokį pat katalitinį efektą, kaip ir toks pat invertazės kiekis tirpale. Jeigu toksai rezultas pasitvirtintų ir kitais atvejais, tai reikštų, kad Brown'o judėjimai neturi jokios reikšmės heterogeninei katalizei, nes sunku tikėti, kad adsorbuotos invertazės dalelės būtų tokiame intensiviame transliacijos judėjime kaip ir invertazės dalelės tirpale.

Viršuj paminėtas koloidinių dalelių ir enzimų kaipo katalizatorių panašumas reiškiasi dar ir tuom, kad tais pačiais „nuodais" galima nuslopinti arba ir visiškai sustabdyti tokių dalelių katalitinį veikimą. „Nuodais" mes čia vadiname aplamai tokias medžiagas, kurios, pridėtos prie tirpalo arba savaimi susidariusios, reakcijai vykstant, mažina katalizatoriaus katalitinį veikimą. Dažnai pavartoti kurį laiką katalizatoriai nustoja savo veiklumo. Ypatingai tai liečia koloidines daleles ir enzimas. Bet visuomet mėlynosios rūkšties, jodo ir sublimato ($HgCl_2$) pėdsakai panaikina koloidinių dalelių ir enzimų aktingumą. Tai matyti iš atatinkamų Bredig'o bandymų, kurie liečia H_2O_2 katalizę. Ši lentelė rodo, kokie paminėtų čia „nuodų" kiekiai sumažina koloidinės platinos katalitinį veikimą iki pusės normalės vertės.

HCN	5.10^{-8} normal.
J_2	7.10^{-6} „
$HgCl_2$	$2{,}5.10^{-6}$ „

Senteris, vartodamas kraujo katalazę kaipo katalizatorių H_2O_2 skylimui, parodė, kad katalazės katalitinį veikimą galima sumažinti iki pusės jo normalinės vertės 10^{-6} normalinių tirpalų HCN, 5.10^{-4} normalinių J_2 tirpalų ir 2.10^{-6} normalinių $HgCl_2$ tirpalų. Taigi tie patys „nuodai" beveik vienodai veikia ir koloidines daleles ir enzimas. Pastarosios reiškia šiek tiek didesnį atsparumą tiems „nuodams", nes reikalingi didesni jų kiekiai, kad

sumažėtų katalitinis veikimas iki pusės. Įdomu, kad medžiagos, kuriomis galima nunuodyti gyvus sutvėrimus, tuo pačiu laiku yra ir katalizatorių „nuodai".

Sąryšy su kenksmingomis katalizatoriams medžiagomis reikia paminėti tokias medžiagas, kurios sustiprina katalizatorių veikimą. Tokios medžiagos vadinasi katalizatorių promotoriais arba talkininkais. Pavyzdžiui reakcijai $N_2+3H_2=2NH_3$ katalizatorium vartojami geležies milteliai. Pasirodo, kad geležies ir aplamai smulkesnių metalų oksidų pėdsakai smarkiai padidina katalitinį geležies miltelių veikimą.

Promotorių veikimo mechanizmui paaiškinti paminėsime čionai ruso Elisafov'o H_2O_2 skylimo tyrinėjimus įtakoj stiklo vatos ir sunkiųjų metalų druskų kaipo katalizatorių. Elisafov'as parodė, kad stiklo vatos ir sunkiųjų metalų druskų veikimas yra žymiai smarkesnis už šitų dviejų katalizatorių katalitinio veikimo suma. Pavyzdžiui, jeigu paimti 20 cm.^{3} H_2O_2 tirpalo 0,012 M ir pavartoti katalizatorių 0,5 gr. stiklo vatos, tai skylimo greitumas bus 0,86. Jeigu tokį pat H_2O_2 tirpalą katalizuoti 0,00154 M $CuSO_4$, tai skylimo greitumas yra 1,63. Bet, jeigu tam pačiam H_2O_2 tirpalui pavartoti kaipo katalizatorius 0,5 gr. stiklo vatos ir 0,00154 $CuSO_4$, tai skylimo greitumas yra 10,8. Čia skylimo greitumai paduoti sauvališkais vienetais.

Senai jau buvo žinoma, kad H_2O_2 skyla ant stiklo paviršiaus. Antra vertus, stiklo paviršius adsorbuoja vario druską. Taigi, vario druskos koncentracija stiklo paviršutiniame sluoksnyje bus smarkiai sustiprinta ir todel ir katalitinis tokio stiklo paviršiaus efektas bus žymiai smarkesnis. Šita išvada tiesioginiai išeina iš šių Elisafov'o bandymų. Vartodamas H_2O_2 skilimui kaipo katalizatorių $Cu^{\cdot\cdot}$ 0,001 ir 0,01 M Elisafov'as gavo tokias dvi skylimo konstantas: 0,0013 ir 0,0023. Taigi tos dvi greitumo konstantos santykiuoja kaip 1: 1,77. Elisafov'as nustatė vario druskos kiekius, adsorbuotus Jenos stiklo milteliais iš vario druskos tirpalų 0,001 M ir 0,01 M. Pasirodė, kad santykis adsorbuotų druskos kiekių yra 1: 1,73. Taigi šitie bandymai neabejojamai įrodo, kad H_2O_2 skilimo greitumai yra proporcingi vario druskos adsorbuotiems kiekiams. Taip pat negali būti jokios abejonės, kad matuojamą šiuo atveju greitumą nulemia ne difuzijos procesas, o chemiška reakcija ant kieto paviršiaus. Remiantis šitais bandymais galima manyti, kad tokios medžiagos bus ka-

talizatorių promotoriais arba talkininkais, kurios bus katalizatorių adsorbuojamos arba atbulai, kurios adsorbuos katalizatorius.

Supratimui gauti apie heterogeninę katalizę plokštumoje tarp kietos ir dujiškos fazių, pasinaudosime kaip pavyzdžiu sieros rūkšties gamybos kontakto procesu, kurį mes jau dalinai palietėme chemiškos pusiausviros mokslo 2 §. Priminsime, kad per vamzdžius su platinuotu azbestu varomas deguonio arba oro ir SO_2 mišinys ir temperatūrą 400-500° vyksta toki reakcija:

$$2SO_2+O_2=2SO_3.$$

Taigi stechiometriškai mes čia turime trimolekulinę reakciją. Bet Bodenstein'as, kuris pirmutinis ištyrė šitą reakciją, parodė, kad trimolekulinės reakcijos formulė neduoda čia konstantos. Bodenstein'as įsitikino, kad reakcijos produktas SO_3, adsorbuotas ant kieto katalizatoriaus paviršiaus, trukdo reakciją, nes apsunkina prasiskverbimą reaguojančių medžiagų SO_2 ir O_2 iki kieto paviršiaus, ant kurio vyksta pati chemiška reakcija $SO_2+O=SO_3$, kuri anot Bodenstein'o yra akimirkos reakcija. Taigi čia SO_3 veikia kaipo „nuodas" arba kaipo neigiamas katalizatorius, kuris susidaro vykstant reakcijai. Remdamasis tokiais sumetimais Bodenstein'as prieina išvados, kad šitam kontakto procesui galioja atatinkamai modifikuota monomolekulinės reakcijos formulė:

$$\frac{dx}{dt}=\frac{k\,(a-x)}{x^{1/2}}$$

(žiūr. 4 § neigiamos autokatalizės formulė). Šitoje formulėje a—x yra SO_2 kiekis tam tikru laiku, o x tuo pačiu laiku susidariusio SO_3 kiekis. Čionai reakcijos greitumas paimtas atvirkščiai proporcingas ne pirmajam laipsniui neigiamo katalizatoriaus, o laipsniui $^1/_2$ todel, kad aplamai medžiagos koncentracija adsorbuotame sluoksnyje yra koncentracija tos medžiagos aplinkumoje laipsnyje n. Šitas n gali būti ir didesnis ir mažesnis už vienetą. Bodenstein'as prityrimu priėjo prie išvados, kad kontakto procesui šitas $n=^1/_2$. Bet sekančiame § mes pamatysime, kad prie šitos išvados galima prieiti ir dedukcijos keliu, išeinant iš katalizės adsorbcijos teorijos. Taigi mes čia turime įdomų atsitikimą, kad be katalizatoriaus reakcija yra trečiojo

laipsnio, o su katalizatorium modifikuota pirmojo laipsnio reakcija.

Integruodami Bodenstein'o diferencinę lygtį gauname:

$$k = \frac{1}{t}\left(a^{1/2} \lg \frac{a^{1/2} + x^{1/2}}{a^{1/2} - x^{1/2}} - 2x^{1/2}\right).$$

Duodame čia ištrauką iš Bodenstein'o darbų (žiūr. Zeitsch. Physik. Chem., 1903, 1904, 1905, 1907).

t min.	5	10	15	20	30	40	50
x . .	64,3	97,0	120,9	141,1	174,9	198,8	223,5
k . .	0,208	0,205	0,201	0,199	0,199	0,194	0,200
t min.	60	70	80	90	100	120	150
x . .	241,0	255,2	269,5	281,2	292,1	309,7	329,2
k . .	0,199	0,196	0,199	0,200	0,202	0,205	0,209

Vidutinė k=0,201.

Šitos lentelės daviniai gauti temperatūra 248° C. Vieton koncentracijų pavartoti parcialiniai spaudimai. Taigi, vieton pradžios koncentracijos a del SO_2 paimtas parcialinis SO_2 spaudimas =370,4 m/m. gyvojo sidabro stulpo. Todel x reiškia parcialinį SO_3 spaudimą tam tikru laiku. Reakcijos konstanta k apskaityta pagal paskutinę integruotą formulę. Be to, iš pradžios buvo paimti ekvivalentingi SO_2 ir O_2 santykiai (vadinasi, buvo paimtas mišinys $2SO_2 + O_2$).

Bodenstein'as parodė, kad deguonio perteklis mišinyje neturi jokios įtakos į reakcijos konstantą k. Bet SO_2 perteklis mišinyje nebeduoda konstantos: k mažėja ir darosi žymiai mažesnis kaip tuo atveju, kada mišinio dalyviai imami ekvivalentiniais santykiais. Ir šituos faktus ir viršuj duotą greitumo formulę Bodenstein'as interpretuoja taip: jis prileidžia, kad SO_2 ir O_2 ant platinos paviršiaus jungiasi tarp savęs labai greitai ir kad matuojama čia ne chemiškos reakcijos greitumas, o difuzijos proceso greitumas, būtent SO_2 difuzijos iš mišinio į kietą

platinos paviršių per SO_3 sluoksnį, kuris susidaro vykstant reakcijai ir yra platinos paviršiaus adsorbuotas. Taigi šitas SO_3 adsorbuotas sluoksnis ir trukdo čia reakciją.

Bodenstein'as apskaitė reakcijos greitumo konstantą k pagal savo formulę, pasinaudojęs bandymais Bodländer'io ir Köppen'o kurie sekė tą pačią reakciją, manydami, kad ji yra trimolekulinė Ši lentelė duoda $k_3.10^{10}$ pagal trimolekulinę formulę ir k Bodenstein'o apskaitytą pagal monomolekulinę formulę.

t valand.	x (SO_3).	$k_3.\ 10^{10}$	k (monomol. temperat. 182° C.)
0,5	12	183	0,0043
1,0	20	161	0,0046
1,5	27	153	0,0049
2,0	32	140	0,0049
2,5	36	131	0,0047
3,0	40	117	0,0046
3,5	43,5	119	0,0046
4,0	46,5	115	0,0044
5,0	52	108	0,0043
6,0	57	103	0,0041
7,0	62	101	0,0041
8,0	67	101	0,0041
9,0	72	101	0,0041
10,0	76	100	0 0041
11,0	80	100	0,0041
12,0	84	100	0,0041

Taigi apie trečiojo laipsnio reakciją čia negali būti kalbos, nes dydis k_3 nuolat mažėja, tuo tarpu kai Bodenstein'o modifikuota monomolekulinė formulė duoda gerą konstantą.

Sąryšy su aprašytu čionai platinos katalitiniu veikimu šių dienų chemikai mano, kad visi kieti paviršiai, vadinasi ir indų sienos, kuriuose randasi reakcijos mišiniai, veikia katalitiškai. Šita mintis remiasi netik kietų metališkų paviršių katalitiniais veikimais, bet ir senai jau žinomu van't Hoff'o nustatytu faktu,

kad sakysime, cyano rūkšties polimerizacija smarkiai katalizuojama indo sienų paviršių. Van't Hoff'as parodė, kad cyano rūkšties polimerizacija eina daug smarkiau, tą rūkštį kaitinant spyruoklio pavidalo vamzdyje, negu tuo atveju, kada ji kaitinama paprastoje kolboje. Taigi šiandien ir manoma, kad bent dujiškos reakcijos neina be katalizatoriaus, nes dujų mišinio negalima turėti be kontakto su kietais paviršiais.

Kai del heterogeninės katalizės teorijų, tai tenka paminėti tris iš jų, būtent: 1) chemišką teoriją arba tarpininkaujančių junginių susidarymo teoriją; 2) fizinę teoriją arba adsorbcijos teoriją, ir 3) elektrocheminę teoriją.

Apie chemišką arba tarpininkaujančių junginių susidarymo teoriją jau paminėta, kalbant apie homogeninę katalizę. Haber'is mano, kad koloidinės platinos dalelės katalizuoja H_2O_2 skylimą tuom, kad platina oksiduojasi ir redukuojasi, kaip rodo šios lygtys:

$$yH_2O_2 + nPt = Pt_n O_y + yH_2O,$$
$$Pt_n O_y + yH_2O_2 = nPt + yH_2O + yO_2.$$

Taigi čia H_2O_2 reaguoja su platina ir sudaro iš pradžios platinos oksidą, paskum tas platinos oksidas, reaguodamas toliau su H_2O_2, redukuojasi, taip kad pasiliuosuoja deguonis ir atsistato platina. Silpna tos chemiškos teorijos pusė yra ta, kad labai sunku įrodyti tokių tarpininkaujančių junginių susidarymą, ypač heterogeninėje katalizėje. Tiesa, rusui Antropov'ui pasisekė įrodyti susidarymą gyvsidabrio peroksido HgO_2, kada H_2O_2 katalizuojamas gyvsidabrio parviršium. Bet tai kol kas tik vienintelis atsitikimas. Tarp ko kita mes tuomet turime periodinę arba pulsuojančią katalizę. Imama vandenilio peroksido silpnas tirpalas, pridedama biskutis druskų arba šarmų, arba net ir rūkščių ir užpilama visa tai ant gyvsidabrio. Pasirodo deguonio burbuliukai, kurių skaičius auga, pasiekia maksimumą, paskum mažėja, vėl auga ir t. t. Antropov'as įrodė, kad tokiomis sąlygomis gyvsidabrio paviršius apsitraukia HgO_2 filmu. Bet HgO_2 yra sprogstama medžiaga ir todel, susidarius tokiam filmui, įvyksta sprogimas ir filmas išnyksta. Bet platinos oksidų susidarymas neįrodytas. Anaiptol, Wähler'is parodė, kad platinos oksidai pasižymi žymiai silpnesniu katalitiniu veikimu kaip platina. Antra vertus, vartojami kaipo katalizatoriai platinos oksidai ilgainiui ima veikti

smarkiau, bet tuomet pasirodo, kad tie platinos oksidai yra beveik visiškai redukuoti. Dar sunkiau suprasti platinos oksidų katalitinį veikimą visais tais atvejais, kada, vartojant platiną kaipo katalizatorių, pasiliuosuoja vandenilis, kaip, pavyzdžiui, anksčiau paminėtose oksidacijos ir redukcijos reakcijose:

$$Cr^{\cdots}+H^{\cdot} \quad Cr^{\cdots\cdot}+H$$
$$Ti^{\cdots}+H^{\cdot} \quad Ti^{\cdots\cdot}+H.$$

Taip pat neįrodyta, kad tokiose reakcijose susidaro platinos hydridas.

Bet faktas yra, kad polivalenčiai metalai (t y. kintamojo valentingumo metalai), vadinasi tokie metalai, kurie gali egzistuoti vairiuose oksidacijos laipsniuose, pasižymi savo katalitiniu veikimu. Taigi atrodo taip, kad katalizės esmė visgi yra metalo oksidacija ir redukcija, t. y. atėmimas nuo metalo atomo elektrono ir paskum jo prijungimas.

Fizinė arba adsorbcijos katalizės teorija paskelbta dar 1834 metais Faraday'aus, kuris, nagrinėdamas platinos įtaką į susijungimą vandenilio ir deguonio, manė, kad tos dujos adsorbuojamos metalo ir tokiu būdu ne tik vandenilio ir deguonio atomai priartinami vienas prie kito, bet ir koncentracija arba tankumas šitų dujų paviršutiniuose metalo sluoksniuose didėja. Tuom Faraday'us ir aiškino smarkiai padidintą reakcijos greitumą, kuri dažnai virsta sprogimu. Jis net manė, kad šitą kondensuotą vandenilio ir deguonio stovį galima prilyginti jų suskystinimui. Be to, Faraday'us parodė, kad platinos sugebėjimas įvesdinti reakciją tarp vandenilio ir deguonio pareina ne tik nuo to, kaip toki platina, varfojant ją kaipo katalizatorių, prieš tai buvo paruošta, bet ir nuo įvairių priemaišų pėdsakų. Pavyzdžiui, Faraday'us parodė, kad platina darosi neveikli kaipo katalizatorius, jeigu ji okliuduoja CO (nunuodyta platina). Šita Faraday'aus teorija buvo pagauta ir išvystyta toliau J. J. Thomson'o, o ypač Langmuir'o, apie kurio darbus ir išvedžiojimus mums teks kalbėti sekančiame straipsnyje.

Elektrocheminė katalizės teorija prileidžia elektriško dvigubo sluoksnio buvimą ant bet kurio adsorbcijos rubežiaus. Šitai hypotezei paremti yra pakankamai eksperimentinių davinių. Toksai dvigubas elektriškas sluoksnis gali susidaryti neutralių molekulių sluoksnio elektriška orientacija arba selektyve adsorbcija vieno

iš elektrolito ionų, kada mes turtme reikalo su elektrolitu. Bet tuo pačiu laiku turi susidaryti ir priešingu ženklu užtaisytų ionų sluoksnis, kuris bus palaikomas arti prie adsorbcijos sluoksnio elektrostatinės traukos jėga. Taigi elektrocheminė katalizės teorija yra tik adsorbcijos teorijos modifikacija. Prileisdami jėgas, veikiančias tam tikra kryptimi, mes turime prileisti tos ar kitos rūšies susijungimą tarp reaguojančių molekulių ir atomų ant katalizatoriaus paviršiaus. Taigi galop mes vėl šiaip ar taip grįžtame prie tarpininkaujančių arba laikinų junginių susidarymo galimybės.

Taylor'as, suglausdamas įvairias pažiūras į katalizatorių prigimtį ir jų veikimą, sako taip (Taylor. Jour. Phys. Chem., 30, 171 (1926):

„Kiek tai liečia patį kontakto agentą arba katalizatorių, tai daugybė tyrinėjimų duoda pakankamai aiškų ir suprantamą jo prigimties ir jo specifinių savybių vaizdą. Šitas vaizdas daro visai suprantamu ir tą paslaptingumą, kuriuo iki šiol buvo apsuptas heterogeninės katalizės arba kontakto katalizės objektas. Tyrinėjimai šitoje srityje aiškiai rodo, kad kontakto agento savybes reikia skirti nuo tos pačios medžiagos savybių kompaktinėje masėje, kad katalitinėse reakcijose turi visų pirma reikšmės katalizatoriaus atskirų atomų arba molekulių savybės ir tų savybių atmainos, kurios pareina nuo padėties ir tam tikros orientacijos katalitinių dalelių. Paprasta organinė ir neorganinė chemija turi reikalo su reakcijomis ir savybėmis daugybės milionų atomų ir molekulių ir todel gaunama rezultatas, kuris yra statistinis vidutinis dydis iš daugybės atsitikimų, tuo tarpu kaip kontakto agento savybės, nustatytos katalitinėse reakcijose, priklauso savo rūšies atomų ir molekulių aristokratijai ir todel taip pat skiriasi nuo masės vidutinio statistinio elgesio, kaip, sakysime, išauklėtos ir sąmoningos mažumos veikimas skiriasi nuo minios veikimo".

Užbaigsime šitą § trumpu kai kurių techniškai svarbių heterogeninės katalizės pavyzdžių paminėjimu. Iš tų pavyzdžių už vis svarbesnis yra sieros rūkštiės gamyba kontakto procesu ir atmosferos azoto fiksavimas amoniako pavidalu. Pirmasis iš tų procesų yra jau gan smulkiai paliestas chemiškos pusiausviros mokslo antrame straipsnyje. Pakartosime, kad kontakto proceso našumui turi didelės reikšmės reaguojančių medžiagų švarumas, ypač paliuosavimas SO_2 nuo arseniko, kad nenunuodyti katali-

zatoriaus. Kadangi platina yra labai brangi medžiaga, tai buvo ieškoma pigesnių katalizatorių, kuriais galima būtų pakeisti platiną. Toki medžiaga surasta pastaraisiais laikais, būtent Fe_2O_3 miltelių pavidale. Šita medžiaga turi prieš platiną tą pirmenybę, kad ji yra ne tik žymiai pigesnė, bet ir yra netoki jautri įvairiems „nuodams“ ir be to ją lengva pakeisti šviežia medžiaga, kada ji darosi ilgainiui neaktinga. Bet optimum reakcijos temperatūra yra aukštesnė kaip tuo atveju, kada katalizatorium vartojama platina. Jeigu iš vienos pusės tai yra katalizatoriaus minusas, tai iš kitos pusės galima laikyti šitą jos ypatybę ir pliusu, nes aukštesne temperatūra žymiai greičiau vyksta ir pati reakcija. Kadangi geležis yra kintamojo valentingumo metalas, tai galima manyti, kad katalitinis geležies oksido veikimas yra tas, kad ta medžiaga pereina per visą eilę redukcijų ir reoksidacijų.

Jau prieš didįjį karą oro azotas buvo fiksuojamas tuo, kad Volto lanko aukštos temperatūros įtakoje jis buvo jungiamas su deguoniu. Susidaręs tokiu būdu NO, patekęs į žemesnės temperatūros orą, jungiasi toliau su deguoniu ir duoda NO_2, o jau iš NO_2 gaunama ir azoto rūkštis ir tos rūkšties druskos. Bet didžiojo karo metu, kada Anglijos laivynas atkirto Vokietiją nuo salietros išteklių, oro azoto fiksavimo problema pasidarė Vokietijai labai opi, nes Vokietija neturėjo ir neturi pakankamai vandens jėgos, kad pigiu būdu gaminti azoto rūkštį, jungiant azotą su deguoniu. Taigi buvo ieškoma pigesnių būdų fiksuoti oro azotą, ir šią problemą laimingai išsprendė vienas iš žymiausių Vokietijos fiziko chemikų Haber'is didžiojo karo metu. Šiandien amoniako gamyba iš oro azoto ir vandenilio sudaro didelę pramonės šaką Vokietijoj, kuri užima apie 30.000 žmonių ir paliuosuoja Vokietiją nuo importavimo iš Čili 700.000 tonų salietros, kaina 700.000.000 markių. Suprantama, kokios tai turi reikšmės šių dienų Vokietijai, kada jai reikia atstatyti savo ūkį, didžiojo karo sunaikintą. Taigi aprašysime čionai trumpai Haber'io procesą. Čia mes turime reikalo su tokia reakcija:

$$N_2+3H_2=2NH_3.$$

Vadinasi, vykstant reakcijai tūris mažėja ir todel šitos reakcijos efektingumui turi didelės reikšmės spaudimas. Be to, nemažesnės reikšmės turi tinkamo katalizatoriaus parinkimas,

nes be katalizatoriaus azotas ir vandenilis jungiasi taip blogai, kad toki reakcija neturi jokios techniškos reikšmės. Antra vertus, temperatūra 1000° C. amoniakas yra visiškai disociuotas. Taigi, kad procesas apsimokėtų, reikia dirbti prie žymiai žemesnių temperatūrų. Bet juo žemesnė temperatūra, juo mažesnis reakcijos greitumas. Taigi puolant temperatūrai, mažės ir amoniako išėjimas. Vadinasi, svarbu atatinkamais tyrinėjimais surasti šitos reakcijos pusiausviros konstantas įvairiomis temperatūromis ir nustatyti tomis pačiomis temperatūromis šitos reakcijos greitumo konstantas, vartojant įvairius katalizatorius. Tokios rūšies svarbius tyrinėjimus ir atliko karo metu Haber'is, pradėjęs nagrinėti šitą dalyką dar prieš didįjį karą. Ši lentelė, paimta iš Haber'io tyrinėjimų, rodo, kaip pareina amoniako išėjimas (amoniako pusiausviros kiekis) nuo temperatūros ir spaudimo.

Spaudimas atmosf.	Amoniako pusiausviros kiekiai			
	550° C.	650° C.	750° C.	850° C.
1	0,077	0,032	0,016	0,009
100	6,7	3,02	1,54	0,874
200	11,9	5,71	2,99	1,68

Taigi mes matome, kad kylant temperatūrai amoniako išėjimas smarkiai mažėja ir tai suprantama, nes amoniako susidarymo reakcija yra egzoterminė. Antra vertus, amoniako išėjimas smarkiai didėja, didėjant spaudimui. Taigi Haber'io ir prancūzo Le Rossignol'io amoniako procesas yra toks: azoto ir vandenilio mišinys stechiometriškoje proporcijoje kompresoriu suspaudžiamas iki 200 atmosf. ir suspaustas mišinys elektriškai kaitinamas iki temperatūros 800—1000°C. Paskum tas mišinys varomas per vamzdžius su katalizatorlum, kuris palaikomas irgi elektrišku kaitinimu temperatūroje 500—700°C. Katalizatorium Haber'is ir Le Rossignol'is vartoja tyros geležies miltelius su kai kurių oksidų ir druskų pėdsakų priemaišomis, būtent šarminių ir

žemės šarminių metalų oksidų. Šitos priemaišos žymiai paskatina katalizatoriaus veikimą, vadinasi, veikia kaip promotoriai. Dujų mišinys, perėjęs per katalizatoriaus sluoksnį, varomas į šaldytuvą, kuriame susidaręs amoniakas pereina į skystą būklę, o likučiai nesusijungusių azoto ir vandenilio varomi atgal į kompresorių, kur jie su nauja mišlnio porcija suspaudžiami, kaitinami ir vėl varomi per katalizatoriaus sluoksnį. Taigi šituo procesu gaunamas skystas amoniakas.

Katalizatorius geležis lengvai nunuodijamas kai kuriomis medžiagomis, ypatingai siera. 0,1 % sieros, primaišytas prie geležies miltelių, panaikina geležies katalitinį veikimą. Kiek silpniau kaipo „nuodai" veikia selenas, teluras, arsenikas, fosforas, boras, švinas, alavas, cinkas, bismutas ir kai kurie anglio junginiai. Taigi proceso našumas žymiai pareina nuo katalizatoiaus tyrumo ir, vadinasi, nuo reaguojančių dujų tyrumo. Manoma, kad promotoriai ir pati geležis sudaro nitridus, ir jau tie nitridai reaguoja su vandeniliu ir duoda amoniaką. Dar geriau veikia kaipo katalizatoriai uranas ir osmis. Bet tai yra labai reti elementai ir todel brangūs.

Sąryšy su Haber'io amoniako procesu paminėsime ir amoniako oksidaciją Ostwald'o metodu pagal reakciją:

$$NH_3+4O=HNO_3+H_2O.$$

Taigi amoniako oksidacija gaunama azoto rūkštis. Katalizatorium čia vartojama platina-smulkių miltelių pavidale. Bet tasai katalizatorius veikia tiek smarkiai, kad oksidacijos procesas peržengia rūkšties fazę, vadinasi, baigiasi visišku amoniako oksidavimu su azoto paliuosavimu. Tas sudaro kėblumų gaminant Ostwald'o metodu iš amoniako azoto rūkštį. Bet azoto rūkšties susidarymo greitumas yra žymiai didesnis kaip tolimesnės oksidacijos greitumas. Taigi varant per katalizatoriaus kamštį amoniako ir oro mišinį su dideliu greitumu, vis delto galima gauti gan didelį azoto rūkšties išėjimą, taip kad azoto rūkšties gamyba Ostwald'o metodu apsimoka. Pastaraisiais laikais vietoj brangios platinos pradėta vartoti kaipo katalizatorius geležies milteliai, kurių aktingumas žymiai sustiprinamas tokiais talkininkais, kaip ceris, toris, bismutas, volframas ir varis.

Šiaurės vandenyne nuo senų laikų eina platus medžiojimas banginių ir kitų didesnių jūros gyvulių. Netik šitų gyvulių oda,

ūsai ir kaulai turi reikšmės, bet ypatingai jų riebalai. Bet tie riebalai, kurių didžiąją dalį sudaro oleinas, yra net ir žema šiaurės temperatūra skystoje būklėje, o skystų riebalų transportas neapsimoka. Taigi vietoje atliekama šitų riebalų hydrogenacija, t. y. prijungimas vandenilio. Tokiu būdu nesotūs olefinų derivatai virsta sočiais parafinų derivatais ir mes iš skystų riebalų gauname kietus riebalus, kurių transportas yra daug paprastesnis. Katalizatorium hydrogenacijos procese vartojami dažniausia smulkūs tyro nikelio milteliai. Manoma, kad nikelis su vandeniliu sudaro hydridą ir jau tas hydridas veikia riebalą. Reikalui esant galima atlikti ir dehydrogenacijos procesą, kad iš kietų riebalų gavus vėl skystus riebalus.

Galop trumpai tik paminėsime čionai dar sekančius heterogeninės katalizės pavyzdžius, vartojamus technikoje.

1) Linų alyvos sausinimas aliejiniams dažams gaminti. Tasai sausinimas yra ne kas kita, kaip linų alyvos oksidavimas, vartojant katalizatoriais raudoną šviną arba mangano peroksidą.

2) Dirbtino kaučuko gavimas izopreno polimerizacija (izoprenas gaunamas iš alkoholio), vartojant kaipo katalizatorių metališką natrį.

3) Įvairių riebalų muilinimas gesytomis kalkėmis (kaip katalizatorius čia veikia hydroksilo ionai).

4) Dirbtino indigo gamyboje gavimas ftalinės rūkšties iš naftalino. Naftalinas oksiduojamas stipriame sieros rūkšties tirpale, vartojant merkurisulfatą kaipo katalizatorių.

5) Aukštų temperatūrų gavimas Bonne ir Mac. Court'o metodu, t. y. deginimu akyta medžiaga adsorbuotų dujų.

Skaidri liuminescencija dujų tinklelių ir kai kurie kiti procesai, turį techniškos reikšmės, priklauso irgi heterogeninei katalizei.

Langmuiro heterogeninės kinetikos teorija.*)

6 §. Kristalų struktūra ir paviršiaus efektai. Neelastinga atomų ir molekulių prigimtis del jų smarkiai nuslopintų vibracijų. Garavimo (sublimacijos) ir kondensacijos greitumai. Adsorbcijos procesas. Molekulinių arba atominių filmų susidarymas. Langmuir'o Volframo vielų elgesio vakuume ir aukšta temperatura tyrinėjimai. Heterogeninė chemiškų reakcijų kinetika. Įvairių chemiškų reakcijų tipai ant kietų paviršių. Kapiliaringumo ir adsorbcijos chemiška teorija.

Žymus Amerikos fizikochemikas Irving Langmuir'as, dalinai norėdamas išspręsti kai kurias techniškas problemas, yra daug pasidarbavęs, tirdamas įkaitintų vakuume platinos, osmio, o ypač volframo vielų elektronų emisiją ir adsorbciją tomis vielomis įvairių dujų, kaip deguonis, vandenilis, CO ir kitos. Pasirėmęs dideliu savo prityrimu, jis paskelbė naują heterogeninių chemiškų reakcijų teoriją, paremtą Bravais'o, Fedorov'o ir Bragg'o kristalų struktūros teorija Einant šita teorija kristalo paviršius yra panašus šachmatų lentai, kurios langeliai užimti atomais arba molekulėmis (žiūr. prof. Čepinskis, „Elektra ir magnetizmas", puslap. 413-415, 350 pieš.). Kaip jau mes paminėjome pusiausviros mokslo 8 §, kalbėdami apie adsorbciją, atomų elektromagnetiniai laukai subalansuoti kieto kūno vidujiniuose sluoksniuose ir nesubalansuoti ant kieto kūno paviršiaus. Taigi paviršutiniai atomų sluoksniai pasižymi elektromagnetinio lauko arba chemiško gimiringumo likučiais. Tuom mes ir aiškiname ypatingą kietų paviršiu chemišką veikimą. Jeigu mes turime nekristališko kūno

*) Šis straipsnis parašytas pagal „Heterogeneous Catalysis", žiūr. Transactions of Faraday Society, 1926 m. ir Irving Langmuir, Heterogeneous Kinetics, Journ. Amer. Chem. Society, 38, 2221. 1916.

kietą paviršių, sakysime stiklo, tai tokių paviršių atomai nesudaro taisyklingų tinklelių. Antra vertus, šiurkštus arba skystos medžiagos paviršius yra panašus veltiniui, todel, kad mes čia turime netaisyklingai susipynusias atomų arba molekulių grandines. Nustatyti tokių paviršių didumą sunku. Žodžiu, katalizatoriai smulkių dalelių pavidale, kaip juodoji platina arba medžio anglis, pasižymi labai painia struktūra. Tokių paviršių atomai nėra taip susigrūdę, kaip ant lygaus kristališko paviršiaus.

Kada molekulės arba atomai prisiartina prie lygaus kristališko paviršiaus, tai to paviršiaus gimiringumo likučių įtakoje jos kondensuojasi ant šito paviršiaus, jeigu ant jo yra liuosi tinklelio langeliai. Kondensuodamiesi atomai gali užimti visus liuosus langelius arba tik kai kuriuos iš jų.

J. J. Thomson'as, nagrinėdamas elektronų pusiausviros konfigūracijas apie teigiamą atomo branduolį, priėjo išvados, kad veikianti tarp elektrono ir branduolio elektrostatinės traukos jėga išreiskiama tokią formule:

$$F = \frac{E.e}{r^2}\left(1 - \frac{C}{r}\right).$$

Šita formulė yra pataisytas Kulono dėsnis del atominių atokumų (žiūr. „Elektroninė valentingumo teorija"). Jis sako, kad iki tam tikro nuotolio c nuo branduolio viršija traukos jėga, o peržengus šitą nuotolį c viršija atsparos jėgą. Taigi nuotoly c nuo branduolio traukos ir atsparos jėgos yra lygios ir todel elektronas atokume c nuo branduolio yra pusiausviroje. Iš šitų Thomson'o samprotavimų išeina, kad atominio arba molekulinio veikimo nuotolis yra tarp 10^{-7} iki 10^{-8} cm.

Kyla klausimas, kiek paliečia gilesnius kristalo sluoksniu pusiausviros perstuma arba aplamai bet kuris sąjudis ant paviršutinio sluoksnio. Įsivaizduokime sau, kad mes suteikiame tam tikrą šilimos kiekį paviršutinio sluoksnio atomams ir tokiu būdu pakeliama jo temperatūra. Kieto kūno atomai paprastai svyruoja apie tam tikrus centrus labai mažai nutoldami nuo šitų centrų. Temperatūros pakilimas reiškia vibracijų amplitudės padidėjimą. Kyla klausimas, per kiek laiko paviršutinio ir gilesnio sluoksnio temperatūros išsilygins, kitaip sakant, per kiek laiko paviršutinio sluoksnio temperatūros prieauglis bus panaikintas. Šitą laiką Maxwell'is pavadino „relaksacijos laiku", nagrinėdamas nelygaus

kinetinės energijos pasidalinimo tarp molekulių atsitikimą. Maxwell'is davė matematišką formulę laikui, kuris reikalingas tam, kad anormalinis kinetinės energijos pasidalinimas tarp molekulių nuslugtų iki $\frac{1}{e}$ jo pradžios vertės. Čia e yra natūralinių logaritmų bazė. Langmuir'as, remdamasi Maxwell'io formule, duoda tokią formulę temperatūros prieauglio nuslugimui: $t_r = \frac{3k}{hd}$. Šita formulė liečia laiką, per kurį temperatūros prieauglis nuslugs iki 37% savo pradžios vertės. Joje k yra dujų konstanta, apskaityta 1 molekulei, h yra kieto kristalo šilimos laidumas ir d atokumas tarp dviejų atomų. Šitas relaksacijos laikas variui išeina lygus $4{,}6.10^{-16}$ sekundų, prileidus, kad kiekvienas atomas gauna šilimą tik iš vienos pusės. Bet iš tikrųjų kiekvienas atomas gauna šilimą iš 6 pusių. Taigi tokiomis sąlygomis relaksacijos laikas bus apie 10^{-16} sekundų. Antra vertus, vario atomų vibracijų dažnumas yra $5{,}6.10^{12}$, kitaip sakant, atominės vibracijos periodas yra

$$\frac{1}{5{,}6.10^{12}} = 1{,}8.10^{-13}.$$

Tai reiškia, kad tuo ar kitu būdu sudaryta paviršutinio sluoksnio anormalinė padėtis nuslugs per laiką, kuris sudaro $\frac{1}{1800}$ atomo vibracijos laiko. Vadinasi, atomo vibracijos laikas yra didelis laikas sulyginti su atomo relaksacijos laiku. Todel atomų ir molekulių vibracijas reikia pripažinti smarkiai nuslopintomis ir, nagrinėjant atomų ir molekulių savitarpį veikimą, reikia juos prilyginti neelastingiems kūnams. Šitas kietų kūnų atomo neelastingumas turi didelės reikšmės Langmuir'o teorijoje.

Iš labai mažo atominio veikimo nuotolio ir iš neelastingos atomų prigimties išeina, kad atomų perstumos ant kieto kūno paviršiaus yra labai mažos sulyginti su atominiais atokumais. Bet jeigu taip, tai reikia prileisti, kad anormalinė paviršiaus atomų padėtis paprastai visai neliečia gilesnių kristalo sluoksnių. Tai reiškia, kad jeigu mes turime kietą paviršių kontakte su dujomis, tai anormalinio tankumo dujų sluoksnis susidaro ant kieto paviršiaus, ir tasai sluoksnis yra tik atominio storumo. Vadinasi, nėra jokio nuosaikaus perėjimo nuo

kieto paviršiaus į aplinkumos dujas ta prasme, kad būtų nuosaikiai mažėjančio tankumo dujų sluoksniai, o tasai perėjimas yra griežtas. Kad iš tikrųjų kietas paviršius stipriai suriša tik tokį dujų sluoksnį, kurio storumas yra lygus molekulės arba atomo diametrui, įrodyta Langmuir'o bandymais, apie kuriuos mums teks čionai kalbėti.

Po šitos bendros įvados, užsiimsime kieto kūno garavimo (sublimacijos) ir jo garų kondensacijos ant kieto paviršiaus problema. Kada kietas kūnas yra apsuptas savo sočių garų atmosfera, tai mes turime pusiausvirą tarp garavimo ir kondensacijos ta prasme, kad garavimo ir kondensacijos greitumai tada yra lygūs. Bet tokiomis sąlygomis nesunku apskaityti kondensacijos greitumą. Įsivaizduokime sau 1 cm.^{3} kieto kūno garų, kuris vienu savo šonu yra kontakte su kietu kūnu, sakysime su metalu. Pažymėsime aritmetiniai vidutinį garų molekulių greitumą ženklu c. Einant tikimybių dėsniais pusė mūsų kubo molekulių artinasi prie metališko paviršiaus, o pusė tolinasi nuo jo. Pažymėsime garų tankumą ženklu ρ. Vadinasi, masė $\frac{\rho}{2}$ artinasi prie metališko paviršiaus ir galop susiduria su šituo metališku paviršiu. Jeigu vidutinis aritmetinis molekulių greitumas yra c, tai šito greitumo komponenta bet kuria kryptimi yra $\frac{c}{2}$. Tokiu būdu per 1 sekundę suduoda 1 cm.^{2} metališko paviršiaus garų masė (gramais):

$$m = \frac{\rho}{2} \cdot \frac{c}{2} = \frac{1}{4} \rho c \quad (1).$$

Taikindami metalų garams dujų dėsnius mes turime $pV=RT$ (čia p reiškia metalo sočių garų spaudimą, o V vienos garų gr. molekulės tūrį). Taigi pažymėję garų molį raide M, mes turėsime

$$V = \frac{M}{\rho} \text{ ir } p \cdot \frac{M}{\rho} = RT \text{ arba } \rho = \frac{pM}{RT} \quad (2).$$

Antra vertus, aritmetinis vidutinis molekulių greitumas yra surištas su sočių garų spaudimu ir jų tankumu tokia lygtimi:

$$p = \frac{\pi}{8} \rho c^2,$$

iš kur seka: $c = \sqrt{\frac{8p}{\pi\rho}}$ arba, priimant domėn antrą lygtį:

$$c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3).$$

Atsižvelgdami į 2 ir 3 lygtis iš pirmos lygties mes gauname:

$$m = \frac{1}{4} \frac{pM}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p \quad (4),$$

arba išreikšdami p baromis (bara yra spaudimas, lygus 1 dinai) ir atsižvelgdami į tai, kad $R=83{,}2.10^6$ ergų, gausime galiop kondensacijos greitumui tokią lygtį:

$$m = 43{,}74.10^{-6} \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p.$$

Čia m reiškia garų kiekį gramais, kuris suduoda 1 cm.^{2} metališko paviršiaus per 1 sekundę, išreikštą priklausomybėje nuo tų garų spaudimo. Kadangi, kaip jau mes matėme, atomų judėjimai yra smarkiai nuslopinti ir todel atomai elgiasi kaip neelastingi kūnai, tai aplamai visi tokie atomai, kurie suduoda kietą paviršių, kondensuojasi. Bet, antra vertus, jeigu kietas metališkas paviršius yra apsuptas savo vienodai temperuotų sočių garų atmosfera, tai 4 lygtis duoda ir garavimo arba sublimacijos greitumą. Tasa, greitumas galioja ir kieto kūno garavimui į vakuumą, jeigu kiekvienas sudavęs kietą paviršių atomas kondensuojasi. Bet būna ir tokių atsitikimų, kada dalis atomų, sudavusių kietą paviršių, atsimuša. Pažymėsime šitą dalį atomų ženklu r. Tad dalis atomų, kuri kondensuojasi bus $1 - r$, ir šitą dydį Knudsen'as vadina akomodacijos koeficientu. Priimame $1-r=\alpha$. Tad viršuj duotą kondensacijos ir garavimo greitumą reikia padidinti dydžiu α.

Išvesta čia kondensacijos ir garavimo greitumo formulė, vartojama Langmuir'o, buvo dar anksčiau, būtent 1882 metais išvesta Hertz'o, kuris irgi nagrinėjo pusiausvirą tarp garavimo ir kondensacijos. Šita formulė atatinka tikrenybę, nes Knudsen'o, Egerton'o, Vollmer'io, Easterman'o ir kitų tyrinėjimai rodo, kad apskaitytas pagal šitą formulę garų spaudimas p atatinka išmatuotam garų spaudimui.

Minėtų tyrinėtojų darbai parodė, kad visoms sunkesnėms dujoms akomodacijos koeficientas mažai tesiskiria nuo vieneto. Bet šilimos laidumo praskiestose dujose tyrinėjimai parodė, kad 70% vandenilio molekulių, sudavusių į kietą paviršių, atsimuša.

Taigi vandenilio akomodacijos koeficientas yra stebėtinai žemas. Ši lentelė duoda akomodacijos koeficientus vandeniliui ir anglio rūkščiai, suduodant jiems į poliruotos platinos paviršių ir į platinuotą platiną.

H_2	poliruota platina	0,36
CO_2	„ „	0,87
H_2	platinuota platina	0,71
CO_2	„ „	0,98

Sekdamas gyvsidabrio garų kondensaciją ant skysto tyraus gyvsidabrio paviršiaus, Knudsen'as konstatavo, kad gyvsidabrio akomodacijos koeficientas yra tarp 0,9 ir 1,0. Dėl kietų sieros, fosforo ir benzofenono kristalų paviršių šitų medžiagų akomodacijos koeficientas yra tarp 0,2—0,5, kaip parodė Vollmer'is ir Easterman'as. Šiaip jau didelio molekulinio svorio dujoms ir metalų garams kontakte su metališku kietu paviršiu šitas akomodacijos koeficientas α labai mažai skiriasi nuo vieneto.

Kai del garavimo arba sublimacijos priklausomybės nuo temperatūros, tai Clapeyron'o lygtis suteikia galimybės nustatyti santykius tarp garavimo greitumo ir temperatūros.

Einant Clapeyron'o lygtimi (žiūr. Termodinamika) mes turime

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}.$$

Čia p reiškia sočių garų spaudimą, o λ slaptą garavimo šilimą apskaitytą 1 gr. molekulei. Antra vertus, einant Kirchhof'o lygtimi (žiūr. Termodinamika) $\frac{d\lambda}{dT} = C_g - C_s$. Taigi temperatūrinis slaptos garavimo šilimos koeficientas yra lygus skirtumui šilimos talpumų garų fazės ir kietos fazės. Vienatominiems metalų garams, sakysime, Volframo garams, mes turime:

$$C_g = 2{,}98 + R = 4{,}96 \text{ kalor. ir } C_s = 6{,}8.$$

Taigi $\lambda = \lambda_0 - 1{,}8T$. Pakeisdami šitais dydžiais λ Clapeyron'o lygtyje ir integruodami šitą lygtį (ir išreikšdami decimaliniais logaritmais) mes gauname:

$$\lg p = A - \frac{0{,}218\lambda_0}{T} - 0{,}9 \lg T$$

arba atsižvelgdami į garavimo greitumo formulę $m = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p$ gauname galiop:

$$\lg m = \lg p + \tfrac{1}{2} \lg \frac{M}{2\pi R} - \tfrac{1}{2} \lg T.$$

arba priimdami $A' = A + \frac{1}{2} \lg \frac{M}{2\pi R}$ turime tokius santykius tarp garavimo greitumo ir temperatūros:

$$\lg m = A' - \frac{0{,}218\lambda_o}{T} - 1{,}4 \lg T.$$

Vadinasi, šito garavimo greitumui apskaityti reikia žinoti tik dvi konstantas, būtent: slaptą garavimo šilimą absoliutinio nulio temperatūra λ_o ir A'. Remdamasi šita lygtimi Langmuir'as apskaitė, kad volframo vielų garavimo greitumas absoliutine temperatūra 3136°. yra 15.000 sykių didesnis už greitumą temperatūra 2440°. Be to, jis parodė, kad apskaitytas pagal garavimo formulę garų spaudimas atatinka išmatuotam garų spaudimui.

Visa tai liečia garavimą metališkų paviršių į vakuumą aukštomis temperatūromis su ta sąlyga, kad esant pusiausvirai tarp metalo ir jo sočių garų, garavimo ir kondensacijos greitumai yra lygūs.

Kada kieti kūnai garuoja arba sublimuoja ore, mes susiduriame su skirtingais santykiais. H. W. Morze sekė garavimą ore mažučių jodo rutuliukų ir parodė, kad tokių rutuliukų garavimo greitumas visą laiką yra proporcingas jų stipinui ir visai nepareina nuo konvekcijos srovių ore. Tai galima išaiškinti tik prileidus, kad apie kiekvieną rutuliuką mes turime sočių garų sluoksnį molekulinio storumo. Prie šitos nuomonės Morze priėjo sekdamas, kaip įkaitintos vielos nustoja šilimos priklausomybėje nuo tų vielų formos ir diametro. Morze šitam šilimos nuostoliui nustato tokią lygtį:

$$w = s \int_{T_1}^{T_2} k dT.$$

Čia w reiškia šilimos nuostolį per laiko vienetą, k reiškia šilimos laidumą oro ar kitų dujų sluoksnio (molekulinio storumo), artimiausio vielai, o s yra veiksnys, kuris pareina nuo vielos išmierų ir formos. Prileisdamas, kad apie kiekvieną jodo rutuliuką susidaro molekulinio storumo sočių garų sluoksnis, iš analogijos su

vielų ataušimo formule, Langmuir'as jodo rutuliukų garavimui duoda tokią formulę: $-\frac{dm}{dt} = s\int D\, d\, \rho.$

Čia D reiškia difuzijos koeficientą ir s veiksnį, kuris pareina nuo sočių garų sluoksnio apie rutuliukų išmierų. Kada mes turime garus žemos koncentracijos (mažo tankumo), tai galime laikyti, kad D nepareina nuo ρ ir $\rho = \frac{pM}{RT}$ (einant dujų dėsniais). Kada rutuliukai sferinės formos, tai veiksnis s gali būti išreikštas tokia lygtimi:

$$s = \frac{4\pi ab}{b-a}.$$

Čia b reiškia išorinį stipiną dujų arba garų sluoksnio apie jodo rutuliuką, o a stipiną sublimuojančio jodo rutuliuko. Jeigu tasai jodo rutuliukas mažas, t. y. jeigu a mažas,

$$\text{tai } s = 4\pi a \text{ ir } -\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi a DMp}{RT}.$$

Vadinasi, prileisdami, kad apie kiekvieną jodo rutuliuką susidaro sočių garų sluoksnis ir kad to jodo rutuliuko garavimo greitumas pareina nuo difuzijos per tą sluoksnį, mes gauname išvadą, kad tokiomis sąlygomis mažučių jodo rutuliukų garavimo greitumas yra proporcingas jų stipinui, Vadinasi, gauname išvadą, kuri nustatyta Morze bandymais. Iš garavimo greitumo tokiomis sąlygomis Langmuir'as apskaito difuzijos koeficientą D per sočių garų sluoksnį ir randa D=0,053 cm. per sekundę jodo garams temperatūra 20°C., tuo tarpu kai
CO_2 D=0,164, CH_3COOH D=0,122 ir C_6H_6 D=0,086. Taigi jodui išeina kaip ir permažas skaičius, bet nereikia užmiršti, kad jodo rutuliukai, padėti ant kieto paviršiaus ir todel jų garavimas vyksta tik nuo dalies jų paviršiaus.

Grįždami prie dujų arba garų kondensacijos ant kietų paviršių klausimo, mes visų pirma išspręsime klausimą, kokia dalis sudavusių į kietą paviršių molekulių kondensuojasi ir kokia atsimuša. Einant kinetine dujų teorija molekulių vidutinis laisvas kelias yra 10^{-5} cm. Kada molekulė prisiartina prie kieto paviršiaus per 2.10^{-8} cm., ją ima veikti kieto paviršiaus atomų elektromagnetinio lauko likučiai, žodžiu, ima veikti traukos

jėga. Artinantis molekulei dar labiau prie kieto paviršiaus ta traukos jėga greitai pasiekia maksimumą ir artinantis dar labiau vis smarkiau ir smarkiau ima veikti atsparos jėgos. Kada molekulė nuo maksimum traukos jėgos padėties dar pasislenka per $0{,}6.10^{-8}$ cm. arčiau prie kieto paviršiaus, traukos jėga darosi lygi nuliui. Tai bus pusiausviros padėtis, nes čia traukos jėga yra lygi atsparos jėgai. Visa tai išeina iš viršum duotos Thomson'o formulės. Bet pasiekus šitą pusiausviros padėtį molekulė turi maksimumą kinetinės energijos ir todel dar smarkiau prisiartina prie kieto paviršiaus. Bet jau čia susiduria su galingomis atsparos jėgomis ir todel tų jėgų poveiky molekulė ima tolintis nuo kieto paviršiaus ir vėl pereina per pusiausviros padėtį. Jeigu, pasiekdama antrą sykį pusiausviros padėtį, molekulė turi dar pakankamai kinetinės energijos, tai ji paspruks nuo kieto paviršiaus. Bet jeigu kinetinė energija, artinantis molekulei prie kieto paviršiaus ir paskui grįžtant atgal prie pusiausviros padėties, bus nuslopinta, tai molekulė nebesugebės atsiskirti nuo to kieto paviršiaus. Žodžiu, molekulė tada kondensuosis.

Atsižvelgdami į tai, kad atomų ir molekulių judėjimai yra smarkiai nuslopinti, kad bet kuri perstuma molekulės pusiausviros padėties nuslūgsta per 10^{-16} sekundų, o molekulės osciliacijos periodas yra apie 10^{-13} sek. (osciliacijos periodu vadinasi laikas tarp dviejų morekulės perėjimų per pusiausviros padėtį: tai bus ir molekulės kolizijos laikas), tai aišku, kad paprastai visos sudavusios į kietą paviršių molekulės bus kondensuojamos, nes suteikta joms kietų paviršių energija per osciliacijos arba susidūrimo laiką bus išsklaidyta, nes tasai susidūrimo arba kolizijos laikas yra 1000 sykių didesnis už nuslūgimo arba relaksacijos laiką. Žodžiu, del neelastingos molekulių ir atomų prigimties, aplamai sudavę kietą paviršių atomai arba molekulės kondensuojasi ir ta kondensacija visai nepareina nuo kieto paviršiaus temperatūros, nes temperatūra, kaip jau mes matėme, neturi įtakos į atomų osciliacijos periodą, o tik didina tų osciliacijų amplitudą. Taigi čia mes turime esminį skirtumą tarp kondensacijos ir sublimacijos, nes pastaroji, kaip jau mes matėme, pareina nuo temperatūros.

Nagrinėjant sublimaciją, reikia skirti grįžtamąją ir negrįžtamąją sublimaciją. Kada kietas jodas arba kita kokia laki medžiaga pamaži garuoja paprasta temperatūra, tai tokiu atveju mes

turime grįžtamąją sublimaciją, nes čia mes turime reikalo su be galo mažais temperatūros skirtumais dT tarp kieto kūno ir garų fazės ir todel šituo atveju sublimacijos ir kondensacijos greitumai yra lygūs. Bet kada metališka viela, sakysime platinos arba volframo viela, kaitinama vakuume rutulio formos inde, tai čia mes turime negrįžtamąją sublimaciją. Tuo atveju garai kondensuojasi ant šaltų indo sienų. Vadinasi, tie garai yra perkaitinti iš atžvilgio į paviršių, ant kurio jie kondensuojasi, ir todel čia mes jau nebegalime kalbėti apie pusiausvirą tarp sublimacijos ir kondensacijos. Tokiais atvejais ant stiklo paviršiaus gaunamas sluoksnis amorfinio metalo, ir tai yra paprastas metodas gauti metalus amorfinėje būklėje.

Del neelastingos atomų ir molekulių prigimties tarp kondensacijos ir garavimo arba sublimacijos bus tam tikras laikotarpis, kitaip sakant, sublimacijos arba garavimo pavėlavimas iš atžvilgio į kondensaciją. Šito pasivėlavimo išdava bus akumuliacija molekulių ant kieto paviršiaus. Šitą molekulių akumuliaciją Langmuir'as ir vadina adsorbcija.

Adsorbcijos greitumą mes galime prilyginti kondensacijos greitumui ir išreikšti jau žinoma mums formule:

$$m = 43{,}74.10^{-6}\sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p.$$

Čia adsorbcijos greitumas išreikštas medžiagos gramais, kurie suduoda kieto paviršiaus 1 cm.^{2} per vieną sekundę. Adsorbcijos greitumui gr. molekulėmis išreikšti reikia abidvi šitos lygties puses padalinti į molekulinį svorį M. Tad mes turėsime:

$$\mu = \frac{m}{M} = \frac{43{,}74.10^{-6}\sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p}{M} = 43{,}74.10^{-6}\frac{p}{\sqrt{MT}}$$

Šita formulė galioja adsorbcijai tik su ta sąlyga, kad atomų ir molekulių kolizija yra absoliučiai neelastinga kolizija ir kad visi atomai, kurie suduoda kietą paviršių, kondensuojasi. Taip būna aplamai, kaip jau pasakyta, bet yra ir išimčių. Pavyzdžiui, kaip jau mes matėme, apie 70% vandenilio molekulių, sudavusių kietą paviršių paprasta temperatūra, atsimuša nuo to paviršiaus. Be to reikia turėti galvoje, kad kristališko kūno kietas paviršius yra panašus šachmatų lentai ir kad ne visi tos

lentos langeliai yra liuosi. Jog kai kurie tų langelių yra užimti kristalo medžiagos atomais. Aišku, kad sudavusios kietą kristališką paviršių molekulės kondensuosis tik tada, jeigu jos pripuolamai pateks į liuosus kristališko tinklelio langelius. Todel kalbėdami apie kondensaciją mes turime skaitytis su anksčiau paminėtu akomodacijos koeficientu α. Taigi kondensacijos ir, vadinasi, adsorbcijos greitumas bus:

$$\alpha\mu = 43{,}74.10^{-6}\frac{\alpha p}{\sqrt{MT}}.$$

Savaime suprantama, kad adsorbuotas arba kondensuotas molekulių sluoksnis yra žymiai stipresnių elektromagnetinių jėgų įtakoje už sekantį išoriai molekulių sluoksnį. Todel molekulių garavimas iš to adsorbuoto sluoksnio bus labai mažas sulyginti su molekulių garavimu iš sekančio išoriai sluoksnio. Bet tada tenka padaryti išvada, kad molekulių skaičius antrame sluoksnyje bus labai mažas sulyginti su molekulių skaičiu adsorbuotame sluoksnyje. Bet tai reiškia, kad adsorbuotas dujų sluoksnis pereina į artimiausį dujų sluoksnį netolydiniai, o griežtai, ir todel reikia prileisti, kad adsorbuotas sluoksnis paprastai yra 1 molekulės arba 1 atomo storumo sluoksnis. Mes tuojau pamatysime, kad šita išvada patvirtinta Langmuir'o bandymais.

Pažymėsime kristališko paviršiaus liuosą dalį ženklu ϑ (vadinasi dalį, neužimtą kristalo medžiagos atomais), akomodacijos koeficientą ženklu α ir kondensacijos greitumą, skaitant gr. molekulėmis, ženklu μ, kada visos sudavusios kietą paviršių molekulės kondensuojasi. Tokiomis sąlygomis kondensacijos greitumas bus $\alpha\vartheta\mu$.

Pažymėsime toliau garavimo greitumą ženklu ν_1, kada visi kristališko tinklelio langeliai užimti (vadinasi, kada visos sudavusios kietą paviršių dalelės atsimuša). Jeigu užimta tik ϑ_1 dalis kieto paviršiaus, tai garavimo greitumas bus $\nu_1\vartheta_1$. Esant kietam paviršiui pusiausviroje su savo garais, garavimo ir kondensacijos greitumai turi būti lygūs. Vadinasi, $\alpha\vartheta\mu=\nu_1\vartheta_1$ (1). Be to $\vartheta+\vartheta_1=1$ (2), nes užimta paviršiaus dalis ir liuosa dalis sudaro visą paviršių. Iš čia seka:

$$\vartheta_1=1-\vartheta=1-\frac{\nu_1\vartheta_1}{\alpha\mu}$$

ir galop $$\vartheta_1=\frac{\alpha\mu}{\alpha\mu+\nu_1} \quad (3).$$

Taigi dydis θ_1, kuris galima apskaityti sulig čia duota formule, yra adsorbuoto kiekio matas. Jeigu mes turime vakuumą, vadinasi, labai žemus spaudimus p, tai šitas dydis θ_1 auga proporcingai spaudimams, bet paskui ima augti lėčiau už spaudimus ir galop dydis θ_1 darosi lygus 1, kada kietas paviršius tampa pasotintas adsorbuotomis molekulėmis. Visa tai liečia kietą kristališką paviršių. Reikia vienok pasakyti, kad lygtis (3) nepatikrinta, nes kietų kristališkų paviršių adsorbcija kiekybiniai iki šiol neištirta.

Užsiimsime dabar Langmuir'o tyrinėjimais, kurie patvirtina visa tai, kas čia pasakyta, o ypač patvirtina nuomonę, kad adsorbcija yra iš esmės chemiškas procesas, nes ji vyksta kieto paviršiaus atomų elektromagnetinio lauko likučių įtakoje arba chemiškų jėgų likučių įtakoje, ir kad aplamai adsorbcijos sluoksnis būna 1 atomo arba 1 molekulės storumo. Langmuir'as sekė adsorbciją volframo, platinos, molibdeno, iridio ir osmio vielomis įvairių dujų vakuume, kaitindamas tas vielas elektriškai. Tuo pačiu laiku jis sekė, kaip pareina tokių kaitinamų vielų elektronų emisija nuo adsorbcijos.

Kaitindamas volframo vielą sauso vandenilio atmosferoje Langmuir'as konstatavo, kad tokiomis sąlygomis vandenilis smarkiai adsorbuojamas volframo vielos paviršium net ir tada, kada vandenilio spaudimas yra labai žemas, t. y. kada viela, kaitinama beveik vakuume. Be to Langmuir'as pastebėjo, kad tokiomis sąlygomis vandenilis disociuoja į atomus. Galop jis įsitikino, kad adsorbuotas vandenilio sluoksnis yra labai pastovus ir sunku tą sluoksnį pašalinti nuo kieto paviršiaus. Taip, pavyzdžiui, Langmuir'as įrodė, kad net ir labai aukšto laipsnio vakuume kietas stiklo paviršius (indo sienos) adsorbuoja nuo 0,01 iki 0,03 $cm.^3$ vandenilio, apskaitant adsorbuotą vandenilio tūrį atmosferos spaudimu. Iš nurodyto čia vandenilio tūrio ir iš stiklo indo vidujinio paviršiaus galima apskaityti, kad adsorbuoto vandenilio sluoksnio storumas yra lygus vandenilio atomo diametrui.

Šituos rezultatus Langmuir'as laiko įrodymų, kad adsorbcija iš esmės yra chemiškas procesas, nes sunku būtų suprasti, kaip kietas paviršius gali adsorbuoti labai žemu spaudimu dujas ir taip smarkiai surišti adsorbuotą sluoksnį. Šitą ryšių stiprumą ir, vadinasi, adsorbuoto sluoksnio didelį pastovumą galima

išaiškinti tik atominio vandenilio chemišku gimiringumu, iš vienos pusės, ir vielos paviršiaus atomų chemiško gimiringumo likučiais iš kitos pusės, kurie dalinai pasotina vandenilio atomų chemišką gimiringumą, kuris, savaime suprantama, yra žymiai didesnis kaip vandenilio molekulių chemiško gimiringumo likučiai.

Be to chemiška adsorbcijos prigimtis išeina ir iš to, kad adsorbcija yra labai specifinė savybė, vadinasi, smarkiai pareina nuo adsorbuojančio kieto paviršiaus prigimties ir nuo adsorbuojamos medžiagos prigimties. Tai aiškiai matyti iš įvairių Langmuir'o bandymų ir aplamai iš bandymų, liečiančių adsorbciją. Ypatingai įdomių rezultatų gavo Langmuir'as, sekdamas deguonio adsorbciją volframo vielomis aukštomis temperatūromis ir vakuume (t. y. sekdamas labai žemų spaudimų deguonio adsorbciją).

Langmuir'as parodė, kad 15% deguonio molekulių, suduodančių volframo vielos paviršių absoliutine temperatūra 2770° kondensuojasi ant vielos paviršiaus ir sudaro chemišką junginį WO_3. Be to susidaro labai pastovus filmas deguonio atomų ant volframo paviršiaus. Šitas filmas pasilieka be atmainos net ir absoliutine temperatūra 3300° ir esant labai žemam deguonio spaudimui. Šitas filmas griežtai skiriasi nuo oksido WO_3, kuris yra labai laki medžiaga ir jau absoliutine temperatūra 1200° destiliuoja nuo volframo vielos ir kondensuojasi ant vakuum indo stiklo sienų, tuo tarpu deguonio atomų filmas kietai laikosi ant volframo vielos, kaip jau pasakyta, net ir absoliutine temperatūra 3300°.

Sekdamas volframo vielos elektronų emisiją absoliutine temperatūra 1800°. Langmuir'as įsitikino, kad deguonio pėdsakai smarkiai mažina šitą emisiją. Pavyzdžiui, jeigu deguonio spaudimas vakuume sudaro tik 0,001 baros, skaitant 1 cm.^{2} paviršiaus, tai tokiomis sąlygomis elektronų emisija sudaro tik labai mažą dalį normalės elektronų emisijos. Šitokį rezultatą galima išaiškinti tik atominio storumo deguonio filmos susidarymu ant vielos.

Prie tų pačių išvadų veda ir šie Langmuir'o nustatyti faktai: kaitindamas žemo spaudimo vandenilio ir deguonio mišinį su pagalba volframo vielos absoliutine temperatūra 1500°, Langmuir'as įsitikino, kad tokiomis sąlygomis vandenilis visai nesi-

jungia su deguoniu ir kad deguonis elgiasi taip, kaip jis elgtųsi, jeigu visai nebūtų vandenilio. Žodžiu, tokiomis sąlygomis susidaro oksidas WO_3, vandenilis nedisociuoja ir neredukuoja oksido WO_3. Bet kada WO_3 susidarymu visas deguonis suvartotas, prasideda ir vandenilio nykimas, t. y. vandenilis adsorbuojamas, disociuoja į atomus ir jau tie atomai redukuoja oksidą WO_3. Įdomus tai dalykas, kad tuo pačiu laiku, kada prasideda vandenilio nykimas, žymiai stiprėja volframo vielos elektronų emisija. Šitus Langmuir'o konstatuotus faktus galima suprasti tik prileidus, kad absoliutine temperatūra 1500°, esant net labai žemiems spaudimams vakuume, ant volframo vielos paviršiaus susidaro labai pastovus atominio storumo deguonio filmas, kuris ir trukdo vandenilio adsorbciją ir jo disociaciją, lygiai kaip ir elektronų emisiją. Šitas deguonio filmas savo savybėmis griežtai skiriasi nuo chemiškai susijungusio deguonio WO_3 pavidalu. Bet visgi ir šitas atominio deguonio filmas yra surištas chemiškais ryšiais su volframo vielos paviršiaus atomais. Galima sau įsivaizdinti, kad du deguonio atomo valentingumo ryšiai atkreipti į metališką paviršių ir pasotinti volframo atomų ryšiais. Tokiu būdu čia deguonio atomai yra stipriai surišti ir todel vandenilio molekulės, pasiekdamos volframo vielos paviršių, negali reaguoti su tokiu deguoniu ir be to mechaniškai neturi galimybės pakankamai prisiartinti prie vielos paviršiaus volframo atomų. Taigi tokiomis sąlygomis vandenilio molekulės negali disociuoti. Antra vertus, šešiavalenčiai volframo atomai, surišdami pasakytu čia būdu deguonio atomus, nėra pasotinti. Vadinasi volframo atomų paviršutinis sluoksnis pasilieka dar stipriais ryšiais surištas su gilesnio sluoksnio volframo atomais. Bet kada prie kiekvieno volframo atomo prisijungia dar du deguonio atomai, tai paviršutinio vielos sluoksnio volframo atomai pasidaro sotūs. Tų atomų chemiškas gimininguma yra visiškai neutralizuotas, vadinasi ryšių tarp tokių volframo atomų ir gilesnio sluoksnio volframo atomų nebėra ir todel susidaręs junginys WO_3 sublimuoja ir kondensuojasi ant vakuum indo sienų.

Iš viso to aišku, kame yra iš esmės katalizatoriaus nuodijimas. Volframo viela yra katalizatorius vandenilio disociacijai: $H_2=H+H$. Bet, kaip jau mes matėme, toki disociacija neturi vietos, kada ant volframo vielos susidaro deguonio filmas. Kadangi mes čia turime reikalo su bandymais aukšto laipsnio va-

kuume, tai nuodijantį deguonio pėdsakų efektą galima išaiškinti tik taip: kada ant vielos paviršiaus susidaro atominis deguonio filmas, tai deguonio atomai užima visus liuosus volframo kristališko tinklelio langelius ir todel vandenilio molekulės mechaniškai nebegali paliesti volframo paviršiaus, t. y. nebegali kondensuotis, vadinasi tokiomis sąlygomis vandenilio adsorbcija yra eliminuota, o be adsorbcijos negali būti disociacijos vandenilio molekulių į atomus.

Duosime čia dar porą pavyzdžių, kurie aiškiai rodo nuodijantį filmo efektą. Mišinys $2CO+O_2$ lygiai kaip ir mišinys $2H_2+O_2$ aukštos temperatūros įtakoje reaguoja. Bet, jeigu mišinyje $2CO+O_2$ elektriškai kaitinti volframo vielą, tai esant žemam dujų spaudimui susidaro tik WO_3, tarytum visai nėra mišinyje CO. Taip pat ir mišinys CH_4+O_2, esant žemam spaudimui, kontakte su volframo viela nereaguoja net ir absoliutine temperatūra 1500-1800°. Susidaro vėl tik WO_3, tarytum metano visiškai nebūtų mišinyje. Antra vertus, nesant mišinyje deguonio, metanas smarkiai adsorbuojamas volframo vielos, skyla į vandenilį ir anglį, ir tasai anglis sudaro su volframu kietą homogeninį tirpalą. Jeigu dabar įleisti deguonio pėdsakus, tai tasai deguonis reaguos su C ištirpusiu volframe, ir duos CO. Įleidžiant į vakuumą daugiau deguonio, tasai deguonis ir nemano reaguoti su volframu, pakol susijungs su deguoniu visas ištirpęs volframe C. Iš čia seka, kad anglio atomai irgi sudaro atominį filmą ant volframo paviršiaus ir tasai filmas trukdo kontaktą tarp deguonio ir volframo atomų.

Sausas amoniakas, esant žemam spaudimui, volframo vielos visai įtakoje disociuoja absoliutine temperatūra 1000°. Bet esant deguonio pėdsakams volframas nesugeba suskaldyti amoniako net ir absoliutine temperatūra 1200°. Vadinasi čia deguonio atominis filmas trukdo mechaniškai kontaktą tarp volframo ir amoniako. Antra vertus, absoliutinė temperatūra 1300° deguonis jungiasi su volframu ir sudaro WO_3, ir ta reakcija eina taip, tarytum mišinyje visiškai nebūtų amoniako.

Kaitindamas deguonio ir cyano mišinį volframo viela, Langmuir'as parodė, kad tokiomis sąlygomis neturi vietos volframo oksidacija net ir absoliutine temperatūra 1500°, pakol volframo vielos įtakoje bus oksiduotas visas cyanas ir paverstas CO ir N_2. Panaikinus tokiu būdu visą cyaną ir pridėjus dar de-

guonio turėsime volframo žinomą jau mums oksidaciją. Antra vertus, panaikinus deguonį cyano oksidaciją ir turėdami cyano perteklį, mes konstantuosime, kad volframo vielos įtakoje cyanas skyla duodamas azotą ir anglį, kuris sudaro kietą homogeninį tirpalą su volframu. Iš šitų bandymų išeina, kad cyanas reiškia dar smarkesnį nuodijantį efektą už deguonį. Pridursime dar, kad cyanas yra vienas iš smarkiausių nuodų ir platinai, kada platina vartojama kaipo katalizatorius.

Tarp kitko ir CO yra nuodas platinai kaipo katalizatoriui. Nepaisant to, absoliutine temperatūra 600° CO ir O jungiasi labai greitai įtakoje platinos. Absoliutine temperatūra 900° po įtaka platinos vielos įvyksta net sprogimas mišinio CO+O. Vadinasi reakcija vyksta labai greitai. Bet, jeigu mišinyje CO+O yra cyano pėdsakų, tai absoliutine temperatūra 900° platina visai nebeveikia katalitiniai. Pakėlus temperatūrą iki 1000° absoliut. cyanas reaguoja su deguoniu ir duoda N_2 ir CO. Kada tokiu būdu visas cyanas bus oksiduotas, tai atsigaivina katalitinis platinos veikimas ir tada CO smarkiai jungiasi su O.

Tas pats reikia pasakyti apie katalitinį platinos veikimą, kada mes turime mišinį $2H_2+O_2$. Cyano pėdsakai sustabdo reakciją, bet pakėlus pakankamai platinos temperatūrą cyanas ir vandenilis reaguoja ir duoda rūkštį HCN.

Mes čia visą laiką kalbame apie reakcijas žemo spaudimo dujų mišiniuose. Tas faktas, kad esant žemam cyano arba deguonio spaudimui šitos dujos reiškia labai smarkų nuodijantį efektą, yra įrodymas, kad šitos medžiagos sudaro didelio pastovumo adsorbuotus filmus ta prasme, kad adsorbuotų molekulių garavimas yra smarkiai nuslopintas. Taigi panašiais atsitikimais įvairios medžiagos veikia kaipo nuodai tuo, kad tų medžiagų molekulės arba atomai aptraukia arba uždengia aktingą katalizatoriaus paviršių (užima to paviršiaus visus liuosus langelius).

Pridursime čia dar, kad ir vandens garų pėdsakai, kurie šiaip jau veikia kaipo efektingas katalizatorius homogeninėje katalizėje, yra nuodas volframui kaipo katalizatoriui. Pavyzdžiui, pakanka tokio vandens garų kiekio, kuris atatinka parcialinį spaudimą 0,4 barų (t. y. peršaldyto vandens garų spaudimas temperatūra - 78° C.), vandenilio disociacijai volframo vielos įtakoje įtaka absoliutine temperatūra 1500° visai sustabdyti.

Supratimą apie sakytų filmų pastovumą galima gauti iš to fakto, kad susidariusį ant vielos paviršiaus deguonio filmą galima prašalinti tik kaitinant tą vielą gerame vakuume absoliutine temperatūra 2300° pusę valandos ir net daugiau laiko.

Tos pačios medžiagos, kurios nuodija kietus katalizatorius, smarkiai slopina kietų metališkų vielų elektronų emisiją ir fotoelektrinį efektą. Taip veikia deguonis, vandens garai, o ypač H_2S, HCN ir CO pėdsakai. Antra vertus, CO_2 neturi jokios įtakos į elektronų emisiją ir tuo pačiu laiku neveikia kaipo nuodas kietų katalizatorių žvilgsniu.

Nurodytieji čia katalitiniai nuodai veikia vienodai esant tų medžiagų žemiems spaudimams ir atmosferos spaudimui. Aukštesniais spaudimais kietas paviršius gali pasidaryti sotus šitų nuodijančių medžiagų žvilgsniu ir patsai adsorbuotas filmas gali pasidaryti keleto molekulių arba atomų storumo.

Stiklo paviršių adsorbcija pasižymi kai kuriais ypatumais. Visų pirma drėgmės kiekis, stiklo adsorbuotas, visuomet yra didesnis tąkiekį, kuris atatiktų vienos molekulės storumo filmą. Langmuir'as mano, kad drėgmė prasiskverbia iš paviršutinio į vidujinius stiklo sluoksnius. Taigi, Langmuir'o nuomone, čia nėra tikros adsorbcijos, o yra tirpimas vandens stikle, nes adsorbcija yra grynai paviršiaus efektas. Sausi geliai smarkiai adsorbuoja drėgmę, lygiai kaip ir dehydruotos druskos net ir tais atvejais, kada tos druskos nesudaro hydratų. Antra vertus, galima laikyti nustatytu faktu, kad vandens garai negali prasiskverbti į tyraus metalo vidujinius sluoksnius. Vadinasi, tyraus metalo paviršius adsorbuoja vandens garus ir sudaro vienos molekulės storumo filmą. Bet, jeigu metalo paviršius yra aptrauktas plonu oksido sluoksniu, tai tuomet toksai paviršius adsorbuoja žymiai didesnį vandens kiekį, kuris atatinka filmą keleto molekulių storumo. Tas pats reikia pasakyti apie adsorbciją anglimi. Čia adsorbcija įvesdina tirpimą adsorbuojamos medžiagos kietame anglyje. Bet anksčiau duota adsorbcijos lygtis netinka medžio anglio adsorbcijai, nes adsorbuotų anglio dujų garavimo greitumą nebegalima laikyti proporcingu esamam ant anglio paviršiaus medžiagos kiekiui.

Užsiimsime dabar heterogeninių chemiškų reakcijų kinetika. Toje kinetikoje lemiančios reikšmės turi kieto paviršiaus aktingumas, o tasai aktingumas pareina nuo kieto paviršiaus atomų

prigimties ir nuo konfiguracijos, kurią sudaro tie atomai, kitaip sakant, nuo kristališko tinklelio rūšies. Aplamai reakcijos greitumas yra proporcingas anksčiau nustatytam dydžiui μ, t. y. molekulių skaičiui, kuris per laiko vienetą suduoda aktingą paviršiaus dalį. Taigi tipiškos katalitinės reakcijos greitumas nepareina nuo difuzijos.

Jeigu tokiais atvejais reakcijos greitumas yra proporcingas μ, t. y. kondensacijos greitumui ir garavimo greitumui adsorbuotų atomų arba molekulių, tai, reiškia, kad reakcijos greitumas pareina nuo tos dalies kieto paviršiaus, kuris yra apklotas adsorbuotais atomais arba molekulėmis, nes, kaip jau mes matėme, kondensacija ir garavimas pareina nuo tos dalies.

Ant kieto paviršiaus vieneto ploto mes turime tam tikrą skaičių kristališko tinklelio langelių. Prileisime, kad ϑ dalis tų langelių neužimta adsorbuotais atomais arba molekulėmis, o ϑ_1 užimta. Jeigu kiekviena molekulė, kuri kondensuojasi ant paviršiaus, reikalauja langelio, tai kondensacijos greitumas bus $\alpha\vartheta\mu$ (α ir μ reikšmė išaiškinta anksčiau). Jeigu kiekviena molekulė, kuri kondensuojasi, reikalauja 2-jų langelių, tai kondensacijos greitumas bus $\alpha\vartheta^2\mu$, nes vieno vakuojančia langelio tikimybė yra ϑ, o 2-jų vakuojančių langelių tikimybė yra ϑ^2. Aplamai, jeigu molekulė, kuri kondensuojasii reikalauja n langelių, tai kondensacijos greitumas bus $\alpha\vartheta^n\mu$.

Antra vertus, jeigu atomas arba molekulė užima ant kieto paviršiaus tik vieną langelį, tai garavimo greitumas bus $\nu_1\ \vartheta_1$ (kaip jau anksčiau pasakyta, ν_1 yra skaičius molekulių, kuris per laiko vienetą apleidžia paviršių, jeigu visas tas paviršius apklotas molekulėmis, vadinasi, jeigu $\vartheta_1=1$). Kada molekulė susidaro iš 2-jų atomų, o ant kieto paviršiaus du atomat užima du gretimus langelius, tai garavimo greitumas bus $\nu_1\ \vartheta_1^2$, nes dabar molekulė gali susidaryti tik susijungus atomams dviejų gretimų langelių.

Chemiška reakcija turi vietos arba tarp gretimų langelių atomų arba tarp kieto paviršiaus adsorbuotų atomų ir tų atomų, kurie suduoda šitą kietą paviršių. Kaip jau mes pastebėjome, reakcijos greitumas yra proporcingas kondensacijos greitumui, o tasai kondensacijos greitumas yra proporcingas ϑ^n. Vadinasi, einant Langmuir'u, reakcija galima bus tik tada, jeigu tam tikra kieto paviršiaus dalis ϑ nebus užimta. Skaičius n čia yra lan-

gelių skaičius, kurį užima viena molekulė, kada ji kondensuojasi. Antra vertus, kadangi pati reakcija vyksta jau tarp adsorbuotų atomų arba molekulių, tai jos greitumas bus proporcingas ϑ_1^m ir ϑ_2^p. Čia ϑ_1 ir ϑ_2 reiškia paviršiaus dalis, užimtas vienos ir antros rūšies reaguojančių molekulių, o m ir p yra nedideli sveiki skaičiai, kurie rodo, kiek langelių užima vienos ir kitos rūšies molekulės. Taigi aplamai chemiškos reakcijos ant kieto paviršiaus greitumas $v=k\vartheta^n . \vartheta_1^m . \vartheta_2^p$.

Kada chemiška reakcija turi vietos tarp atomų arba molekulių, užimančių gretimus langelius, tai tokiu atveju gali būti du tipingi atsitikimai:

1) kada adsorbuotas filmas aptraukia tik labai mažą kieto paviršiaus dalį, vadinasi, kada $\vartheta=1$,

2) kada adsorbuotas filmas aptraukia beveik visą kietą paviršių, t. y. kada $\vartheta_1+\vartheta_2+\vartheta_3+...=1$.

Pirmąjį atsitikimą mes turime, pavyzdžiui, kada vandenilis kontakte su volframo viela disociuoja. Vandenilio molekulių kondensacijos greitumas, kaip jau mes matėme, yra lygus $\alpha_1\mu_1$, o to paties vandenilio garavimo greitumas nuo kieto paviršiaus yra lygus $\nu_1\vartheta_1^n$. Čia n reiškia langelių skaičių, užimtą vienos vandenilio molekulės. Esant pusiausvirai tarp kieto paviršiaus ir dujų, mes turime: $\alpha_1\mu_1=\nu_1\vartheta_1^n$. Aišku, kad šita lygtis yra identiška su anksčiau duota lygtimi $\alpha\vartheta\mu=\nu_1\vartheta_1$, kada $\vartheta=1$ ir $n=1$. Vadinasi, kada $\vartheta_1=\frac{\alpha\mu}{\alpha\mu+1}$, kuri lygtis galioja tik tokiais atvejais, kada ant kieto paviršiaus kiekviena molekulė užima vieną langelį.

Iš duotos čia lygties seka:

$$\vartheta_1=\sqrt[n]{\frac{\alpha_1}{\nu_1}\mu_1}=k.\mu_1^{1/n}=k'p^{1/n},\ \text{nes}\ \mu_1=43{,}74.10^{-6}\frac{p}{\sqrt{MT}}.$$

Vandenilio molekulė susideda iš dviejų atomų, vadinasi ant kieto paviršiaus ji užima du langeliu. Taigi vandenilio molekulei $n=2$ ir ϑ_1 kieto paviršiaus dalis, užimta adsorbuotais vandenilio atomais, yra proporcinga kvadratinei šakniai iš vandenilio parcialinio spaudimo. Žodžiu, Langmuir'o teorija veda prie išvados, kad vandenilio adsorbcija kietų metališk. paviršių yra propor-

cinga kvadratinei šakniai iš vandenilio spaudimo. Šita išvada visai atatinka žinomus jau mums faktus, senai bandymais nustatytus.

Reakcijos produktas susidaro iš adsorbuoto filmo aplamai kombinacija atomų arba molekulių iš m gretimų langelių. Jeigu toji reakcija yra disociacija, tai, aišku, kad m=1. Be to Langmuir'as prileidžia, kad chemiškos reakcijos greitumas yra mažas sulyginti su kondensacijos ir garavimo greitumais. Taigi greitumą čia nulemia pati chemiška reakcija. Tokiomis sąlygomis reakcijos greitumas $v=\nu_2\vartheta_1^m$. Sujungdami šitą lygtį ir lygtį $\alpha_1\mu_1=\nu_1\vartheta_1^n$ mes gausime:

$$v=\nu_2\left[\left(\frac{\alpha_1\mu_1}{\nu_1}\right)^{1/n}\right]^m = v=\nu_2\left(\frac{\alpha_1\mu_1}{\nu_1}\right)^{\frac{m}{n}}$$

Taigi reakcijos greitumas v yra proporcingas dujų spaudimo $\frac{m}{n}$ laipsniui. Kada vandenilio molekulės disociuoja po įtaka karštos vielos, tai m=1 ir n=2. Vadinasi, disociacijos greitumas yra proporcingas kvadratinei šakniai vandenilio parcialinio spaudimo, o vandenilio atomų asociacijos greitumas yra proporcingas atominio vandenilio parcialinio spaudimo antrajam laipsniui. Bandymai paremia šitas Langmuir'o išvadas.

Paimsime kitą pavyzdį. Bodenstein'as ir Ohlmer'is parodė, kad reakcijos $2CO+O_2=2CO_2$ greitumas įtakoje karšto kristališko kvarco yra proporcingas CO parcialiniam spaudimui ir deguonio parcialinio spaudimo kvadratinei šakniai. Prileisime, kad adsorbuotame filme CO molekulė užima vieną langelį ir O_2 molekulė užima du langeliu. Tad CO kondensacijos ir garavimo pusiausvirai galioja lygtis: $\alpha_1\mu_1=\nu_1\vartheta_1$, o O_2 kondensacijos ir garavimo pusiausvirai lygtis $\alpha_2\mu_2=\nu_2\vartheta_2^2$. Tegu adsorbuotos CO molekulės užima ϑ_1 kieto paviršiaus dalį, o adsorbuotos deguonio molekulės ϑ_2 dalį. Tai reakcijos greitumas $v=\nu_3\vartheta_1\vartheta_2$. Pakeisdami šitoje lygtyje ϑ_1 ir ϑ_2 vertėmis, kurios išeina iš čia duotų dviejų lygčių, mes gausime: $v=k\mu_1\sqrt{\mu_2}$. Kadangi μ_1 yra proporcingas CO parcialiniam spaudimui, o μ_2 O_2 parcialiniam spaudimui, tai mes ir gauname iš Langmuir'o teorijos išvadą, kuri atatinka Bodenstein'o ir Ohlmer'io bandymų rezultatus, būtent, kad nagrinėjimos čia reakcijos greitumas yra proporcingas

CO parcialiniam spaudimui ir O_2 parcialinio spaudimo kvadratinei šakniai.

Duosime dar vieną pavyzdį. Bodenstein'as ir Kranendieck'as, nagrinėdami disociaciją $2NH_3 \rightleftarrows N_2+3H_2$ nustatė, kad šitos disociacijos greitumas karšto kvarco stiklo įtakoje yra proporcingas amoniako parcialinio spaudimo kvadratinei šakniai. Savo teoriją Langmuir'as taikina ir šitai reakcijai, vadinasi taikina peršaldyto skyščio paviršiui, nes kvarco stiklas yra ne kas kita kaip peršaldytas skystis. Panašiais sumetimais, kaip reakcijos $2CO+O_2$ atsitikime, Langmuir'as prieina išvados, kad amoniako skilimo greitumas karšto kvarco stiklo įtakoje turi būti proporcingas amoniako parcialinio spaudimo kvadratinei šakniai.

Aplamai reikia pasakyti, kad dujiškų reakcijų greitumas kietų katalizatorių įtakoje dažnai yra proporcingas dujų spaudimo kvadratinei šakniai. Anksčiau Bodenstein'as ir Fink'as manė, kad šitą santykį galima išaiškinti reaguojančių dujų difuzija per adsuorbuotą filmą, jeigu prileisti, kad tokio adsorbuoto filmo storumas yra proporcingas dujų spaudimo kvadratinei šakniai. Atpasakodami Langmuir'o bandymus apie dujų adsorbciją kietais metališkai paviršiais, mes konstantavome, kad aplamai adsorbuotas filmas būna tik vienos molekulės arba vieno atomo storumo ir aptraukia tik mažą dalį viso kieto paviršiaus. Taigi Bodenstein'o teorija neišlaiko kritikos ir todel kvadratinės šaknies santykis nieko bendra neturi su difuzija, o priklauso nuo reakcijos adsorbuotame filme.

Užsiimsime dabar antrojo tipo reakcijomis, kada beveik visas paviršius yra aptrauktas adsorbuotu filmu Paimsime tokį atsitikimą, kada dviejų rūšių dujos yra kontakte su kietu kūnu, kaip, pavyzdžiui, kontakto procese $2SO_2+O_2=2SO_3$. Tegu vienos rūšies dujos yra tokiame dideliame kieky ir garuoja nuo kieto paviršiaus taip lėtai, kad tas dujų adsorbuotas filmas aptraukia beveik visą paviršių, ir tegu antros rūšies dujos reaguoja tik tada, kada jų molėkules yra kontakte su laisva paviršiaus dalimi. Pirmosios rūšies dujų kondensacijos greitumas bus $\alpha_1 \vartheta^n \mu_1$ (čia n, kaip paprastai, reiškia langelių skaičių, kurį užima kiekviena molekulė pirmosios rūšies dujų, kada ji kondensuojasi). Antra vertus, garavimo greitumas čia yra pastovus dydis ir lygus ν_1, nes apklota paviršiaus dalis ϑ_1 čia beveik yra lygi

vienetui. Taigi mes turime lygtį pusiausviros padėčiai tarp garavimo ir kondensacijos: $\alpha_1 \vartheta^n \mu_1 = \nu_1$.

Antrosios rūšies dujų chemiško pasikeitimo greitumas yra $v = \nu_2 \vartheta \mu_2$. Iš šitos ir iš pirmosios lygties (pusiausviros lygties) mes turime:

$$v = \nu_2 \mu_2 \left(\frac{\nu_1}{\alpha_1 \mu_1}\right)^{1/n}.$$

Šita lygtis galioja daugeliui katalitinių reakcijų, kada reakcijoje dalyvauja medžiagos, kurios veikia katalizatorių kaipo nuodai arba kada vienas iš reakcijos produktų nuodija katalizatorių. Tokį atsitikimą mes ir turime kontakto procese

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

Kaip jau mes anksčiau matėme SO_3 nuodija katalizatorių platiną. Bodenstein'as, o ypač Fink'as nustatė, kad šitos reakcijos greitumas yra proporcingas SO_2 parcialiniam spaudimui ir atvirkščiai proporcingas SO_3 parcialinio spaudimo kvadratinei šakniai. Žodžiu

$$v = \frac{k_1 [p_{SO_2}]}{k_2 [p_{SO_3}]^{1/2}}$$

Šita forma išteka iš paskutinės lygties, jeigu mes priimsim $n=2$, t. y. jeigu mes priimsime, kad viena molekulė SO_3 užima du kieto kristališko paviršiaus langelius. Pagal paskutinę lygtį tada

$$v = \frac{\nu_2 \cdot {}_1{}^{1/2}}{\alpha^{1/2}} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1{}^{1/2}}.$$

Čia dydis μ_2 yra proporcingas SO_2 parcialiniam spaudimui, o μ proporcingas SO_3 parcialiniam spaudimui.

Kad čia reakcijos greitumas visai nepareina nuo difuzijos, išeina iš to, kad adsorbuotas platinos SO_3 filmas yra tik vienos molekulės storumo. Tai nustatė Fink'as, išmatavęs adsorbuoto filmo storumą. Tokio storumo filmas visai eliminuoja difuzijos reikšmę.

Paimsime dar vieną pavyzdį, kada katalizatorium vartojamas kvarco stiklas, vadinasi nekristališką medžiaga. Bodenstein'as ir Ohlmer'is sekė reakciją $2CO + O_2 = 2CO_2$ induose iš kvarco

stiklo ir rado, kad tokiomis sąlygomis reakcijos greitumas yra tiesioginiai proporcingas deguonio parcialiniam spaudimui. Taigi išeina, kad kvarco stiklo paviršius yra beveik visas aptrauktas CO ir kad kiekviena CO molekulė užima čia vieną paviršiaus langelį. Tokį pat greitumą šitos reakcijos rado Langmuir'as, vartodamas kaipo katalizatorių platiną.

Galiop parodysime, kad Langmuir'o teorija išaiškina keistus rezultatus, kuriuos gavo Armstrong'as, sekdamas pieno cukraus hydrolizę, vartodamas katalizatoriais enzimas, pavyzdžiui laktazę. Priminsime (žiūr. anksčiau), kad esant didesnėms cukraus koncentracijoms, taip kad enzimos kiekis, sulyginti su cukraus kiekiu, yra labai mažas, hydrolizuoto cukraus kiekis nepareina nuo cukraus koncentracijos. Vadinasi, per tą patį laiką hydrolizuojamas tas pats cukraus kiekis, nepriklausomai nuo cukraus koncentracijos tirpale. Bendrai mes čia turime tokią reakciją, kada medžiaga A enzimos įtakoje virsta medžiaga B. Tegu iš pradžios medžiagos B kiekis yra lygus 0 (laikas t=0), o per laiką t nuo reakcijos pradžios medžiagos B kiekis yra x. Schultze parodė, kad medžiagos B kiekį x laiku t galima išreikšti tokia lygtimi: $x=kEt$. Čia E reiškia vartojamos katalizatorium enzimos kiekį. Šita lygtis žinoma kaipo Schultze taisyklė. Ji sako, kad susidaręs medžiagos B kiekis visai nepareina nuo medžiagos A kiekio. Tai ir yra rezultatas, gautas Armstrong'o pieno cukraus hydrolize enzimos laktazės įtakoje. Panašius rezultatus gavo ir Hudson'as hydrolizuodamas paprastą cukru su pagalba invertazės.

Pakeldami Schultze lygtį į antrąjį laipsnį, diferenciuodami ją ir atlikdami kai kuriuos suprastinimus gauname:

$$\frac{dx}{dt}=\frac{1}{2}k^2\frac{E}{x}.$$

Taigi išeina, kad cukraus hydrolizės greitumas tokiomis sąlygomis yra atvirkščiai proporcingas hydrolizuoto cukraus kiekiui.

Enzimos dalelė yra koloidinė dalelė, ir chemiška reakcija vyksta ant tos dalelės paviršiaus. Taigi einant Langmuir'o teorija iš Schultze lygties išeina, kad reakcijos produktas aptraukia beveik visą koloidinės dalelės paviršių sluoksniu vienos molekulės storumo. Sulygindami greitumo lygtį pagal Schultze ir greitumo lygtį pagal Langmuir'ą

$$\frac{dx}{dt} = v = \nu_2 \mu_2 \left(\frac{\nu_1}{\alpha_1 \mu_1} \right)^{1/n},$$

mes matome, kad n=1. Taigi išeina, kad kiekviena adsorbuota molekulė užima vieną langelį ant enzimos paviršiaus. Mes čia, vadinasi, prileidžiame, kad enzimos dalelės paviršius struktūros žvilgsniu yra panašus kietam paviršiui. Antra vertus, pagal Langmuir'ą pati reakcija vyksta arti tos dalies enzimos dalelės paviršiaus, kuri neužimta molekulėmis B (reakcijos produktas). Bet tada einant Langmuir'o lygtimi reakcijos greitumas turėtų būti tiesioginiai proporcingas reaguojančios medžiagos A koncentracijai. Tikrenybėje gi nuo tos koncentracijos reakcijos greitumas čia nepriklauso. Langmuir'as prileidžia, kad molekulės A adsorbuojamos ta dalimi enzimos paviršiaus, kuri neužimta molekulėmis B, ir kad molekulės B gali pakeisti adsorbuotos molekulės A. Tokiomis sąlygomis, prileidę, kad ϑ_A ir ϑ_B yra enzimos paviršiaus dalys, užimtos molekulėmis A ir B, mes turėsime molekulių A kondensacijos greitumui ant paviršiaus $\alpha_B \vartheta_A \mu_B$ ir molekulių B garavimo greitumui $\nu_B \vartheta_B$. Taigi pusiausvirai tarp kondensacijos ir garavimo mes turėsime: $\alpha_B \vartheta_A \mu_B = \nu_B \vartheta_B$, ir reakcijos greitumui: $v = \nu_A \vartheta_A$. Sujungdami šitas dvi lygtis ir atsižvelgdami į tai, kad ϑ_B yra beveik vienetas, mes gausime tokią greitumo lygtį: $v = \left(\frac{\nu_A \nu_B}{\alpha_B} \right) \frac{1}{\mu_B}$.

Šitoje lygtyje dydžiai skliaustuose yra konstantos, o μ_B yra didis, proporcingas parcialiniam spaudimui medžiagos B, t. y. medžiagos B koncentracijai. Taigi šita Langmuir'o lygtis yra identiška su Schultze lygtimi: $\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} K^2 \frac{E}{x}$. Vadinasi Langmuir'o teorija tinkamai išaiškina ir enzimų katalitinį veikimą.

Langmuir'o teorijoje pagrindinės reikšmės turi sudarančių paviršutinį sluoksnį molekulių orientacija ir to sluoksnio chemiško gimiringumo likučiai. Taigi ta teorija laiko paviršių veikimą specifiškai chemišku. Suprantama, kad Langmuir'as pasistengė duoti chemišką interpretaciją paviršiaus įtempimo ir kapiliaringumo fenomenams. Šita chemiška kapiliaringumo ir adsorbcijos teorija mes čia dabar trumpai užsiimsime. Nuo Laplace'o laikų buvo manoma, kad paviršiaus įtempimas yra grynai fiziškas fe-

nomenas, ir kad kohezijos jėgos yra molekulių atokumo funkcija ir yra identiškos visokiomis kryptimis apie molekulę skysčio vidury. Iš amerikiečių Langmuir'o ir Harkins'o tyrinėjimų, liečančių įvairių alyvų plonais sluoksniais pasiskleidimą ant vandens paviršiaus, gaunasi visiškai kitas kapiliarinių jėgų, paviršiaus įtempimo ir adsorbcijos vaizdas. Chemiškos pusiausviros mokslo 8 straipsnyje mes davėme Gibbs'o adsorbcijos lygtį:

$$\frac{1}{s} = u = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc} .$$

Šita lygtis išvesta termodinaminiai ir todel nepriklauso nuo reakcijų kinetiniai molekulinio modelio. Taigi šita lygtis pasilieka galioje ir tada, kada mes priimame Langmuir'o sakytų fenomenų interpretacija. Kaip jau pasakyta, pagrindinės reikšmės Langmuir'o teorijai turi chemiško gimininguma likučiai. Šito chemiško gimininguma likučių rezultatas yra tam tikra atomų arba molekulių orientacija paviršutiniame skysčio sluoksnyje ta prasme, kad aktingos atomų arba molekulių dalys yra įtrauktos į skysčio vidų. Tie chemiško gimininguma likučiai yra ne kas kita, kaip išsiveržusi iš vidaus elektromagnetinio lauko dalis, vadinamas klajus elektromagnetinis laukas. Paviršiaus įtempimas yra tokio klajaus lauko potencinės energijos matas (t. y. tokio lauko, kuris išeina iš paviršutinio atomų sluoksnio ir skleidžiasi išoriai). Taigi tokio paviršutinio sluoksnio atomai arba molekulės būna pusiausviroje tik tada, kada orientuojasi taip, kad klajaus elektromagnetinio lauko potencinė energija pasiekia minimumo. Prie šitų išvadų Langmuir'as ir Harkins'as priėjo, kaip jau pasakyta, stebėdami susidarymą ploniausių alyvos filmų ant vandens paviršiaus. Dar garsus anglų fizikas Rayleigh'as mėgino surasti minimum storumo filmus, kad iš tokių filmų storumo spręsti apie molekulių diametrą. Prancūzas Devaux, tęsdamas Rayleigh'o darbus, atliko labai daug panašių eksperimentų ir išmatavo įvairių alyvų ploniausių filmų storumus. Jo metodas buvo toks. Paruošęs silpną alyvos tirpalą benzole (sakysime 1 dalį ant 1000 dalių benzolo) jis vieną kitą to tirpalo lašą užvarvindavo ant žinomo didumo chemiškai tyro vandens paviršiaus. Vienas kitas lašas pasiskleidžia ant viso vandens paviršiaus, benzolas išgaruoja ir tokiu būdu gaunamas plonas alyvos filmas ant vandens pa-

viršiaus. Alyvos kiekis, užvarvintas ant vandens paviršiaus, čia žinomas. Padalinus šitą alyvos kiekį į jos tankumą, mes gausime alyvos filmo tūrį, o padalinus šitą tūrį į žinomą vandens paviršiaus plotą gausime alyvos filmo storumą. Be to šitokio filmo storumą galime nustatyti interferometru, sekant Newton'o žiedus, kurie susidaro paleidžiant ant tokio filmo lygiagrečių šviesos spindulių pluoštą. Tokiais bandymais Devaux nustatė, kad trioleinas $C_3H_5(C_{17}H_{33}COO)_3$ ant vandens paviršiaus sudaro filmą, kurio storumas yra lygus $1{,}1.10^{-7}$ cm. Tai yra vienos molekulės trioleino diametras. Iš tikrųjų, molekulinis trtoleino svoris yra 884,83. Kadangi 1 gr. mol. medžiagos yra lygus 6.10^{23} molekulių, tai 1 trioleino molekulės svoris bus: $\frac{884{,}83}{6.10^{23}}$ ir tos molekulės tūris $\frac{884{,}83}{6.10^{23} \cdot 0{,}920}$, nes trioleino lyginamasai svoris yra 0,92. Taigi vienos trioleino molekulės diametras bus:

$$2\sqrt[3]{\frac{3.884{,}83}{4\pi.6.10^{23}.0{,}92}} = 1{,}14.10^{-7} \text{ cm.}$$

Taigi pasirėmus Avogadro konstanta apskaitytas molekulės diametras išeina tas pats kaip alyvos filmo tiesioginiai išmatuotas storumas. Vadinasi, filmai, kurie susidaro ant vandens paviršiaus, yra vienos molekulės storumo. Prie tokių pat išvadų prieinama ir iš kitų alyvų filmų storumo. Tas labai suprastina alyvų pasiskleidimo ant vandens paviršiaus supratimą.

Už vis paprasčiau laikyti alyvų pasiskleidimo ant vandens priežastimi veikiančias traukos jėgas tarp vandens molekulių ir alyvos molekulių. Jeigu visa alyvos molekulė reikštų chemišką giminingumą vandens molekulei, tai tada mes turėtumėm tirpingumą alyvos vandeny ir paviršutinio filmo fenomeno nebūtų, nes skysčiai, kurie gerai maišosi su vandeniu (tirpsta vandeny), nesudaro filmų ant vandens paviršiaus. Taigi prisieina manyti, kad tik tam tikra alyvos molekulės dalis reiškia chemišką giminingumą vandeniui. Pavyzdžiui, oleino rūkštis $C_{17}H_{33}COOH$ sudaro filmą ant vandens paviršiaus. Negali būti jokios abejonės, kad ypatingu giminingumu vandeniui pasižymi karboksilo grupė COOH, nes šita grupė pasižymi ypatingai dideliais elektromagnetinio lauko likučiais. Tai seka ir iš to fakto, kad organinės

rūkštys aplamai tirpsta vandeny, tuo tarpu kaip anglio vandeniliai pasižymi savo netirpingumu. Karboksilo grupės gimininingumo likučiai yra ne kas kita kaip nepasotinto deguonio atomo valentingumo likučiai. Taigi, kada oleino rūkštis patenka ant vandens, tai jos karboksilo grupė tirpsta, t. y, jungiasi su vandeniu. Antra vertus, tos rūkšties anglio vandenilio grandinės reiškia silpną gimininingumą vandens žvilgsniu ir sulyginti didelį gimininingumą viena kitos žvilgsniu. Taigi karboksilo grupės gimininingumo vandeniui nepakanka, kad anglio vandenilio grandines įtrauktų į vandenį. O kad anglio vandenilio grandinės reiškia didesnio gimininingumo viena kitos žvilgsniu kaip vandens žvilgsniu, išeina iš to, kad anglio vandeniliai maišosi žymiai geriau vienas su kitu kaip su vandeniu. Taigi, kada oleino rūkštis patenka ant vandens, tai visos jos karboksilo grupės įtraukiamos į vandenį, o anglio vandenilio grandinės pasilieka virš vandens paviršiaus ir sudaro tokiu būdu vienos molekulės storumo filmą.

Taigi pasklidimas alyvos ant vandens pareina nuo molekulės aktingos dalies. Todel pasklidimo fenomeno nereikš tokios alyvos, kuriose yra įvairių anglio vandenilių mišiniai. Hardy parodė, kad alifatinės eilės sotūs anglio vandeniliai, lygiai kaip benzolas, cimenas ir kiti, nepasiskleidžia ant vandens. „Didelis parafinų chemiškas pastovumas", sako Hardy, „yra priežastimi to, kad nėra jokios interakcijos tarp parafinų ir vandens. Kad vienas skystis galėtų pasiskleisti kaipo filmas tarp kitų dviejų skysčių, t. y. tarp oro ir vandens, reikalinga yra tam tikra chemiška akcija, tam tikras chemiškas gimininingumas tarp dviejų skysčių".

Iš duoto čia pasklidimo mechanizmo išeina, kad oleino rūkšties pasklidimas yra toks, kad karboksilo grupės nugrimsta vandeny, tuo tarpu kaip anglio vandenilio grandinės pasilieka virš vandens, užimdamos vertikalinę padėtį. Žodžiu, čia turi vietos tam tikra molekulių orientacija. X spektografo išradėjas ir garsus kristalų struktūros tyrinėtojas William'as Bragg'as pritaikino X spindulius kalbamų čia filmų storumui ir struktūrai nustatyti. Jis aiškiai parodė, kad alyvos, pasiskleisdamos ant vandens, savo aktingomis dalimis patenka į vandenį, o savo anglio vandenilių grandines iškelia aukštyn. „Tarytum koks medis arba augalas aplamai", sako Bragg'as, „kuris, įleidęs savo šaknis į vandenį, auga ir šakojasi virš vandens".

Suprantama, kad tokios rūkštys, kurių karboksilo grupė yra masingesnė už neaktingąją dalį, gerai tirps vandeny, nes trauka tarp vandens ir karboksilo grupės čia bus didesnė kaip trauka tarp alkilinių grupių, ir todel vanduo įtrauks ne tik karboksilo grupę, bet ir alkilines grupes. Toki yra, pavyzdžiui, acto rūkštis. Bet kada tų alkilinių grupių daug, tai įtraukiama į vandenį tik aktinga karboksilo grupė, nes čia traukos jėga tarp karboksilo grupės ir vandens negali nugalėti traukos jėgos tarp anglio vandenilių grandinių (alkilinių grupių).

Iš turimų davinių galima padaryti išvadą, kad dvilinkas ryšys didina organinio junginio tirpingumą vandeny. Taip etylenas daug geriau tirpsta vandeny už etaną. Taigi dvilinkas ryšys taip pat įtraukiamas į vandenį kaip ir karboksilo grupė, jeigu tik vandens paviršius yra didelis sulyginti su alyvos kiekiu. Bet jeigu vandens paviršius palyginti su alyvos kiekiu nedidelis, tai karboksilo grupė išstumia dvilinką ryšį.

Remdamasis savo bandymų daviniais Langmuir'as apskaitė molekulių vidutinį skerspiūvį lygiagrečioje vandens paviršiui plotmėje ir molekulių ilgį statmenai vandens paviršiui. Ši lentelė duoda Langmuir'o apskaitymų rezultatus.

Medžiaga	Skerspiūvis cm.^{2}	$\sqrt{\text{Skerspiuvio cm.}^2}$	Ilgis cm.
Palmitino rūkštis	21.10^{-16}	$4{,}6.10^{-8}$	24.10^{-8}
Stearino rūkštis	22	4,7	25
Keratino rūkštis	25	5,0	31
Oleino rūkštis	46	6,8	11,2
Trioleinas	126	11,2	13
Tristearinas	66	8,1	25

Taigi įvairių molekulių skerspiuviai reiškia didelį skirtumą nuo 21.10^{-16} iki 126.10^{-16} cm.^{2}. Trys sočios rūkštys palmitino, stearino ir keratino užima beveik tuos pačius plotus, nepaisant to, kad anglio atomų skaičius keičiasi nuo 16 iki 26.

Be to, šita lentelė rodo, kad adsorbuotos alyvų molekulės ištemptos vertikaliai. Pavyzdžiui, palmitino rūkšties molekulės diametras statmenai vandens paviršiui yra beveik 5,2 kartų didesnis už vidutinį diametrą, apskaitytą iš skerspiūvio. Taigi išeina, kad molekulės nusistato savo ilgesnėmis dimensijomis vertikaliai. Antra vertus, tristearino molekulių ilgis statmenai vandens paviršiui yra tas pats kaip ir stearino rūkšties molekulės ilgis, būtent 25.10^{-8}. Bet jos skerspiūvis yra 3 syk didesnis už stearino rūkšties molekulės skerspiūvį. Taigi išeina, kad tristearino visos trys aktingos grupės įtrauktos į vandenį, tuo tarpu kaip anglio vandenilių grandinės susiglaudę palieka virš vandens ir užima vertikalinę padėtį.

Aprašyti čia skystų arba kietų alyvų filmai skiriasi nuo adsorbuotų dujų filmų tik savo nelakumu. Iš nupiešto čia paviršiaus struktūros vaizdo galima padaryti išvadą, kad tikras grįžtamasis adsorbcijos sluoksnis, kuris susidaro ant tirpalo paviršiaus ir kuris pasižymi didesne tirpinio koncentracija kaip tirpalo masėje (žiūr. pusiausviros mokslas, 8 § adsorbcija), negali būti storesnis už vieną molekulę.

Remdamiesi tuo, kas anksčiau pasakyta apie alyvų filmų ant vandens paviršiaus susidarymą, galima padaryti išvadas apie bet kurių skysčių paviršiaus struktūrą, būtent galima tvirtinti, kad skysčio molekulių aktingos dalys visuomet yra įtrauktos į skysčio vidų, tuo tarpu kaip neaktingos dalys arba mažiau aktingos dalys pasilieka virš skysčio ir sudaro to skysčio paviršių. Pavyzdžiui, pentano metileno grupės įtraukiamos kaipo aktingesnės į skysčio vidų, o metylo grupės sudaro to skysčio paviršių. Tokiu būdu visų alifatinių anglio vandenilių paviršutinio sluoksnio struktūra yra ta pati, būtent sudaryta metylo grupėmis. Kadangi nuo paviršutinio sluoksnio struktūros pareina paviršiaus įtempimo energija, tad suprantama, kad visi alifatiniai anglo vandeniliai, pradedant nuo heksano ir iki sulydito parafino, pasižymi beveik tuo pačiu paviršiaus įtempimu, būtent 46-48 ergai 1 $cm.^2$.

Tas pats reikia pasakyti apie alkoholių paviršiaus įtempimą. Čia už vis labiau aktinga grupė yra hydroksilo grupė ir ta grupė atkreipta į skysčio vidų, o alkilų grupės sudaro skysčio paviršių, užimdamos vertikalines padėtis. Todel suprantama,

kad ir visi alkoholiai pasižymi tuo pačiu paviršiaus įtempimu, kuris tarp ko kita labai mažai tesiskiria nuo anglio vandenilių paviršiaus įtempimo. Paminėtų čia junginių paviršutinių sluoksnių struktūros tyrinėjimas X spinduliais patvirtina šitas išvadas.

Kai del benzolo ir jo derivatų paviršutinio sluoksnio struktūros, tai iš tos struktūros tyrinėjimo X spinduliais išeina, kad benzolo žiedai guli plokščiai ant paviršiaus. Šita struktūra duoda benzolui paviršiaus įtempimą 65 ergai 1 cm.^{2}.

Pakeisdami vieną vandenilį benzolo žiedo hydroksilu gausime fenolą. OH grupė, kaipo už vis labiau aktinga, bus įtraukta į skysčio vidų, ir iš tos priežasties benzolo žiedas bus pasuktas, t.y. jau nebegulės plokščiai, sakysime, benzolo žiedas bus pastatytas ant briaunos. Tai reiškia, kad paviršiaus įtempimo energija padidės. Iš tikrųjų fenolo paviršiaus įtempimas yra 75 ergai 1 cm.^{2}. Jeigu mes į benzolo žiedą įvesime greta dvi hydroksilo grupes, vadinasi sudarysime orto derivatą, tai benzolo žiedo pasukimas nepadidės, ir todel tokio derivato paviršiaus įtempimas bus tas pats kaip ir monoderivato. Tikrenybėje taip ir yra. Bet, jeigu mes pakeisime hydroksilu vandenilius diametraliai priešingose padėtyse, sakysime, sudarysime paraderivatą, tai benzolo žiedas bus dar smarkiau pasuktas iš plokščios padėties, nes dvi aktingos grupės negali abidvi atsidurti žemiau paviršiaus. Todel šituo atveju paviršiaus įtempimas padidės. Pavyždžiui, paranitrofenolo paviršiaus įtempimas yra 85 ergai 1 cm.^{2}. Galiop pakeitimas vandenilio benzole alkilių grupėmis žemina arba mažina paviršiaus įtempimą.

Iš viso to aišku, kad ir skystų kūnų paviršutinis sluoksnis 1 molekulės storumo savo struktūra ir savo savybėmis griežtai skiriasi nuo vidujinių to paties skystimo sluoksnių, ir todel suprantama, kad šitame sluoksny visų pirma pasireiškia visokiariopos fiziškai chemiškos atmainos. Taip pat savo struktūra ir savo savybėmis tarpfaziniai sluoksniai skiriasi nuo kitų sluoksnių vistiek, ar tai bus plokšmės tarp dviejų skystų fazių ar tarp dviejų kietų fazių, ar tarp dujiškos ir skystos, ar tarp dujiškos ir kietos fazės.

Kad parodžius, kokios reikšmės turi įvairiems fiziškai chemiškiems procesams tarpfazinės plokšmės, užbaigsime šitą paragrafą, trumpai paliesdami chemiškų reakcijų eigą dviejų kietų fazių kontakto vietoje.

Dar XIX amžiaus pradžioje Faraday'us pastebėjo, kad natrio karbonato dekahydrato arba natrio sulfato dekahydrato kristalai neribotą laiką gali laikytis sausame ore neatiduodami savo vandens, vadinasi nereikšdami jokios eflorescencijos, jeigu tik kristalų paviršiai pasilieka čieli. Bet, jeigu kurioje nors vietoje įdrėksti kristalo paviršių arba aplamai sužeisti kristalą, tuojau nuo sužalotos vietos prasideda eflorescencija ir skleidžiasi nuo tos vietos per visą kristalą. Tai ypatingai ryškiai galima konstatuoti su kadmio sulfato hydrato kristalais, kuriuos galima gauti itin didelius.

Langmuir'as pamėgino pritaikinti savo teoriją ir tokiems procesams, pavyzdžiui kalcio karbonato disociacijai, kuriai vykstant, susidaro kontakte dvi skirtingos kietos fazės nuolatinės sudėties. Savaime suprantama, kad disociacijos greitumas šituo atveju bus proporcingas ϑ_2, t. y. paviršiui, užimtam $CaCO_3$. Vadinasi, disociacijos greitumas bus $k\vartheta_2$. Antra vertus, asociacijos greitumas pareina nuo CO_2 parcialinio spaudimo ir nuo ϑ_1, t y. nuo paviršiaus, užimto CaO. Vadinasi, asociacijos greitumas bus $p\vartheta_1$. Bet šita Langmuir'o išvada nesuderinama su bandymo rezultatais. Ji atatinka tikrenybę tik tuo atveju, kada mes turime tik vieną kietą fazę, kurios sudėtis tolydiniai keičiasi. Tad Langmuir'o išvadą galima gauti pasirėmus ir fazių dėsniu.

Bet $CaCO_3$ disociacijos atsitikime susidaro dvi skirtingos kietos fazės, kurios nesimaišo ir kurios charakterizuojasi nuolatine sudėtimi. Kitas, sakysime, būtų dalykas, jeigu mes sektume disociaciją tokio junginio kaip Fe_3O_4. Čia mes turime tolydinę kietų tirpalų eilę sudėties nuo Fe_2O_3 iki Fe_3O_4. Vadinasi, čia mes turime vieną vienintelę kietą fazę kintamos sudėties ir todel, kaip parodė Sosman'as, šituo atveju galioja Langmuir'o lygtis $p=k \cdot \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}$.

Kad $CaCO_3$ galėtų disociuoti, vadinasi sudaryti antrą kietą fazę CaO vieton kieto tirpalo $CaO.CaCO_3$, reikalinga prileisti, kad reakcija vyksta ant rubežiaus tarp dviejų kietų fazių. Dalykas tas, kad tos pačios druskos dviejų kristalo hydratų disociacijos spaudimas nepriklauso nuo relatyvių tų kristalo hydratų kiekių. Todel Langmuir'as ir mano, kad tokių sistemų skilimas

ir jų susijungimas visuomet turi vietos ant rubežiaus tarp dviejų fazių. Taigi ant šito rubežiaus mes turime sustiprintą chemišką aktingumą ir tokio sustiprinto aktingumo priežastimi, kaip visi šitame § paminėti faktai įrodo, yra ypatinga tarpfazinės plokšmės struktūra.

Kad ant dviejų fazių rubežiaus turi vietos ypatingai smarki akcija, tai yra faktas jau senai žinomas. Bet kiek nuodugniau šitie faktai ištirti tik pastaraisiais laikais. Taip Lescoeur dar 1892 metais pastebėjo, kad natrio bikarbonato disociacijos spaudimas iš pradžios labai silpnas, paskum smarkiai auga. „Man rodėsi", sako Lescoeur, „kad pusiausvira pasiekiama juo greičiau, juo didesnė druskos dalis disociuota".

1905 metais G. N. Lewis sekė Ag_2O disociaciją ir konstatavo, kad šito oksido disociacijos greitumas didėja, didėjant metališko sidabro kiekiui. Taigi mes čia turime autokatalizę. Aišku, kad čia mes turime sustiprintą chemišką akciją kontakto vietoje dviejų kietų fazių: sidabro ir sidabro oksido. Juo didesnis tas kontakto paviršius, juo sparčiau eina disociacija.

Taylor'as ir jo bendradarbiai 1913 metais aiškiai įrodė, sekdami gyvsidabrio oksido disociaciją, kad ta disociacija yra labai silpna arba visiškai nepasireiškia, jeigu nesusidaro kontakto paviršių tarp dviejų fazių. Dalykas tas, kad HgO disociacija prasideda temperatūra 500°C., o ta temperatūra gyvsidabris jau yra garų būklėje. Todel čia negali susidaryti tarpfazinių plokštumų ir todel jokio disociacijos greitėjimo nėra. Leisdami temperatūra 500°C. per 24 valandas azotą virš tyraus HgO Taylor'as ir jo bendradarbiai konstatavo tokius deguonio kiekius, kuri duoda parcialinį spaudimą tik keleto m/m., tuo tarpu kai tikras pusiausviros spaudimas nurodyta temperatūra yra apie 1 atm. Bet jeigu prie HgO primaišyti tokių kietų medžiagų, kai Fe_2O_3, MnO_2, arba Pt, tai deguonio parcialinis spaudimas pasiekia beveik 1 atm. Primaišydami nurodytų čia kietų medžiagų mes kaip tik ir sudarome kontaktą tarp dviejų kietų fazių, ir tokiose kontakto vietose disociacija vyksta labai sparčiai.

Taip pat įvairių kietų oksidų primaišymas smarkiai pagreitina skilimą tokių medžiagų, kaip Ag_2O, BaO_2 ir aplamai išskyrimą deguonio iš įvairių druskų. Pavyzdžiui, primaišant prie kalio chlorato $KClO_3$ mangano peroksido MnO_2 skilimas $KClO_3$

pusėtinai kaitinant mišinį eina labai greitai, galima sakyti audringai, tuo tarpu kaip tyro $KClO_3$ skilimas eina daug lėčiau.

Kada tarpfaziniai kontaktai susidaro savaime vykstant reakcijai, tai reakcijos greitumas auga ir pasiekia maksimumo. Taip Sievert'as parodė, kad sidabro permanganato $AgMnO_4$ skilimas yra panašus į autokatalitinę reakciją, nes iš pradžios reakcijos greitumas yra menkas, bet ilgainiui, didėjant tarpfaziniam kontaktui, tasai greitumas smarkiai didėja. Čia naują kietą fazę sudaro žemesnio laipsnio mangano oksidai, kurie susidaro išsiskiriant deguoniui iš permanganato. Tokį pat dalyką Frey ir Otto konstatavo su perchlorato $KClO_4$ skilimu. Tai yra irgi autokatalitinė reakcija, nes ir čia, vykstant reakcijai, susidaro nauja kieta fazė, ir tos naujos kietos fazės kontakto vietoje su kietu perchloratu ypatingai smarkiai eina perchlorato skilimas ir deguonio atskilimas. Todel suprantama, kad reakcija iš pradžios eina labai lėtai, o ilgainiui darosi vis greitesnė ir greitesnė.

Visa tai liečia ne tik reakcijas tarp dviejų kietų kūnų, bet ir reakcijas tarp kietų kūnų ir dujų, kada, vykstant reakcijai, susidaro nauja kieta fazė, kaip pavyzdžiui, atgaivinimo reakcijoje $CuO+H_2=Cu+H_2O$. Čia viena kieta fazė vario oksidas, o kita atgaivintas varis. Šita reakcija ištirta Pease ir Taylor'o. Sulyginti žemomis temperatūromis šita reakcija yra labai lėta, bet ji darosi greitesnė ilgainiui, nes susidaro tarpfazinis kontaktas atgaivinto vario ir kieto vario oksido. Kadangi del vario raudonos spalvos rubežius tarp dviejų kietų fazių čia aiškiai matomas, tai nesunku pastebėti akimis, kad reakcijos greitumas auga augant tarpfaziniam kontaktui. Jones ir Taylor'as ištyrė atgaivinimo reakciją $CuO+CO=Cu+CO_2$. Konstatuota, kad ir čia beveik nėra jokios redukcijos sulyginti žemomis temperatūromis, pakol susidaro atgaivinto vario branduoliai. Didėjant atgaivinto vario kiekiui, didėja ir reakcijos greitumas. Abejose paskutinėse gaivinimo reakcijose vandens garų ir anglio dioksido kiekiai, gauti per laiko vienetą, nuolat didėja, didėjant tarpfazinio kontakto paviršiui, pasiekia maksimumą ir ima mažėti, kada baigiasi oksido redukcija. Tas pats liečia ir nikelio oksido ir vanadžio pentoksido redukciją. Einant šita teorija oksidai, kurie su žemesniais oksidais sudaro kietų tirpalų tolydinę eilę, redukuojami, neturėtų reikšti autokatalitinės reakcijos požymių.

Fotochemija.

§ 7. Chemiškos reakcijos radiacijos įtakoje. Radiacijos ištekliai. Fotoelektriškasis efektas. Įvairios liuminescencijos rušys ir Stokes'o dėsnis. Fotochemiška akcija. Grotthuss'o ir Draper'o absorbcijos dėsnis (1818, 1845). Lambert'o absorbcijos dėsnis. Beer'o dėsnis. Aktinometrija. Fotogalvaninės celės. Precizijos metodai fotochemiškoms reakcijoms sekti. Fotochemiškų reakcijų laipsnis. Fotochemiškų reakcijų energetika. Du fotochemiškų reakcijų tipai. Temperatūrinis fotochemiškų reakcijų koeficientas. Einštein'o dėsnis (fotochemiško ekvivalento dėsnis, 1912). Apsilenkimai su Einštein'o dėsniu. Reakcijos $H_2+Cl_2=2HCl$ mechanizmo teorijos. Fotografinis procesas. Sensitizacija. Slapto fotografinio vaizdo teorija. Asimiliacijos procesas. Fotocheminė pusiausvira. Stacionarinė padėtis. Fotochemiškų reakcijų slopinimas. Fotochemiškas poveikimas.

Nuo senų laikų buvo žinomos chemiškos reakcijos, kurios vyksta šviesos įtakoje, bet kiekybinis tokių reakcijų tyrinėjimas t. y. nustatymas kiekybinės priklausomybės chemiškų reakcijų nuo šviesos bangos ilgio ir šviesos intensingumo yra pastarųjų laikų dalykas. Iš tokių kokybinių ir kiekybinių tyrinėjimų ir išaugo fotochemija, galima sakyti, pats jauniausis fizinės chemijos skyrius.

Iš visų spektro dalių už vis smarkiau chemiškai veikia ultravioletinė dalis, kuri apima bangas nuo 0,4 mikronų iki 0,1 mikrono, bet veikia ir matomoji spektro dalis, apimanti bangas nuo 0,7 iki 0,4 μ. Iki pastarųjų laikų fotochemiška akcija ir buvo rišama tik su šitomis spektro dalimis, kurios sudaro tik labai mažą viso spektro dalį, nes už raudonos spektro dalies eina infraraudona daug ilgesnė kaip matomoji ir ultravioletinė dalis, nes infraraudona dalis apima bangas nuo 0,76 mikronų iki

300 mikronų. Nuo 300 mikronų iki 1000 mikronų neištirta iki šios dienos spektro dalis. Nuo 1000 mikronų ir toliau eina žinomos elektriškos arba radio bangos. Taigi elektra, šilima ir šviesa yra tam tikros radiacijos energijos formos ir skiriasi tik bangos ilgiu. Šiandien nustatyta, kad ne tik matomoji ir ultravioletinė spektro dalis veikia chemiškai, bet ir infraraudona dalis. Taigi šių dienų fotochemija apima santykius tarp chemiškų reakcijų ir įvairių spektro dalių. Mes negalime radiacijos energijos išreikšti sandauga dviejų veiksnių: intensingumo ir talpumo, kaip tai mes galime išreikšti šilimos arba elektros energiją. Bet šiandien mes žinome, kad radiacijos energijos veikimas pareina nuo tos energijos bangos ilgio arba dažnumo, ir seka kvantų dėsnį. Šviesa yra tik dalis radiacijos energijos ir todel tiksliai fotochemija yra mokslas apie santykius tarp chemiškos energijos ir šviesos.

Kaip jau pasakyta, ypatingai smarkiai veikia ultravioletiniai arba aktiniški spinduliai. Bet chemišku aktingumu pasižymi ir kitos spektro dalys. Kada šviesa krinta ant tos ar kitos medžiagos, tai tos šviesos dalis reflektuojama, dalis praleidžiama ir dalis absorbuojama. Tiktai absorbuota šviesos dalis veikia chemiškai.

Einant elektromagnetine šviesos teorija emisija tos ar kitos medžiagos šviesos bangų pareina nuo elektriškai užtaisytų labai mažų dalelių vibracijų. Tos mažos dalelės vadinasi radiatoriais. Radiatoriais būna molekulės, atomai ir elektronai, ir tie radiatoriai leidžia elektromagnetines bangas tokiu periodu, koksai tiems radiatoriams yra charakteringas. Aplamai, juo didesnė radiatoriaus masė, juo ilgesnes bangas jis leidžia. Tokiu būdu molekulių ir atomų vibracijos yra ilgesnių infraraudonų bangų išteklius, o elektronų vibracijos trumpesnių matomų ir ultravioletinių bangų išteklius. Energija, reikalinga šitoms vibracijoms palaikyti, imama iš pačios vibruojančios sistemos. Taigi, jeigu ta energija nepadengiama išoriai, tai vibracijų amplitudė nuolat mažėja ir galop vibracijos liaujasi.

Visų pirma patiekti vibruojančiai sistemai energiją galima suteikiant tai sistemai šilimą, t. y. keliant jos temperatūrą. Tokiu atveju radiacijos išteklius yra temperatūra ir mes kalbame apie temperatūrinę radiaciją. Bet kuri medžiaga, kurios temperatūra yra aukštesnė už absoliutinį nulį, yra tokios temperatūrinės

radiacijos išteklius. Juo aukštesnė ta temperatūra, juo greitesnės ir juo energingesnės atomų ir molekulių vibracijos. Bet juo greitesnės vibracijos, juo trumpesnės leidžiamos bangos. Fizikos paskaitų šviesos skyriuje išdėstyti temperatūrinės radiacijos dėsniai, t. y. priklausomybė radiacijos energijos nuo absoliutinės temperatūros, maksimum energijos perstuma į ultravioletinę pusę, kylant temperatūrai, ir radiacijos energijos padalinimas spektre. Ten išdėstyta ir liečianti šitą padalinimą atominė radiacijos teorija arba kvantų teorija. Taigi šitų dalykų mes čia daugiau ir neliesime.

Vibruojančių atomų ir elektronų energiją galima dar palaikyti chemiškais ir elektriškais būdais. Tokiais atvejais kalbama apie liuminescenciją. Dalykas tas, kad labai dažnai šviesą leidžia tokios sistemos, kurių temperatūra yra, sulyginti, žema. Pavyzdžiui, anglio bisulfido degimo temperatūra yra tik apie 120°, o vienok degančio anglio bisulfido šviesa veikia fotografinę plokštelę. Temperatūrinė radiacija temperatūra 120° duoda tik ilgas infraraudonas bangas, kurios neveikia fotografinę plokštelę.

Taigi aplamai liuminescencija yra ne kas kita, kaip chemiškos ir elektriškos energijos transformacija į radiacijos energiją.

Yra įvairūs liuminenscencijos tipai. Kada ta ar kita medžiaga radiacijos įtakoje ima leisti šviesą, mes kalbame apie fotoliuminescenciją. Tokiais atvejais dažniausiai medžiaga absorbuoja trumpesnes bangas ir leidžia ilgesnes. Tai yra Stokes'o nustatytas faktas, žinomas kaipo Stokes'o dėsnis. Kada medžiaga leižia šviesą tik pakol ji absorbuoja radiaciją, mes kalbame apie fluorescenciją. Kada medžiaga leidžia šviesą nustojus ją veikti išoriniai radiacijai, tai mes turime fosforescenciją.

Kai kada biskutį pašildžius tą ar kitą medžiagą ji ima leisti šviesą. Tada mes turime termoliuminescenciją. Kadangi tokias medžiagas reikalinga dar prieš tai nušviesti, tai aišku, kad tarp termoliuminescencijos ir fosforescencijos yra intymūs ryšiai (nepainioti termoliuminescencijos su temperatūrine radiacija, nes pirmuoju atveju šviesa gaunama tokia žema temperatūra, kuria temperatūrinė radiacija duoda tik nematomas ilgas infraraudonas bangas).

Chemoliuminescencija mes vadiname šviesą, kuri leidžiama, vykstant kai kurioms chemiškoms reakcijoms. Dažniausiai tai

būna įvairios oksidacijos reakcijos. Pavyzdžiui, greitai sumaišius 50 cm.³ 30% H_2O_2 tirpalo, su mišiniu iš 35 cm.³ 50% K_2CO_3 tirpalo, 35 cm.³ 10% pyrogalolo tirpalo ir 35 cm.³ 35 % formaldehydo tirpalo, vyksta itin audringai aldehydo oksidacijos reakcija ir sulyginti žema temperatūra pasirodo graži rausva šviesa.

Chemoliuminescencijai reikia priskirti ir šviesos emisiją, kada fosforas oksiduojasi deguonio žemo spaudimo atmosferoje. Tasai fenomenas žinomas nuo senų laikų ir tapo pavadintas fosforescencija. Bet veliau šis pavadinimas ne visai vykusiai tapo pritaikintas kitam fenomenui, būtent, kada medžiaga, buvusi prieš tai radiacijos įtakoje, leidžia šviesą, nustojus tai radiacijai veikti.

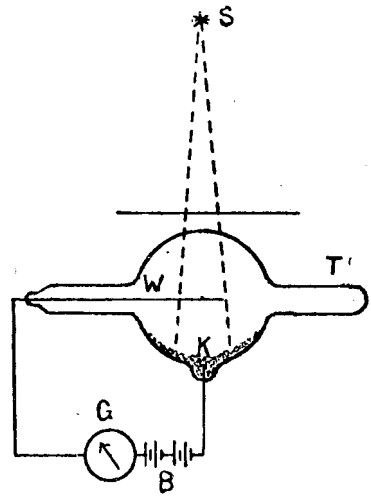
Visi, kurie skaldė kietą cukrų patamsy, matė šviesos kibirkštelės, t. y. triboliuminiscenciją, kuri reiškiasi, kada kieto cukraus gabaliukai arba kai kurie kristalai trinasi vienas į kitą. Taip kratant bonką su urano nitrato kristalais patamsyje matosi šviesa. Taip pat ir salofeno kristalai, kratant juos, leidžia šviesą. Galiop, kai kada, prasidėjus kristalizacijai iš sotaus tirpalo, pasirodo šviesos pluošteliai. Šitą fenomeną reiškia arseniko rūkšties ir natrio fluorido persotinti tirpalai, kada iš tų tirpalų paminėtos medžiagos ima kristalizuotis.

Galop priminsime elektroliuminescenciją. Čia mes turime katodo liuminescenciją, kada tamsių katodo spindulių įtakoje ta ar kita medžiaga leidžia šviesą, ir radioliuminescenciją, kada α — dalelių įtakoje ta ar kita medžiaga šviečia, pavyzdžiui deimantas arba cinko sulfidas.

Visi čia paminėtieji procesai yra šviesos emisijos priežastimi. Dažniausia tai yra įvairios chemiškos reakcijos, kurios vienok toli gražu nėra ištirtos.

Sąryšy su įvairiais liuminescencijos tipais tenka paminėti ir vadinamą fotoelektrinį efektą, nes ir tas efektas turi savo reikšmės fotochemijoje. Tasai efektas surastas garsaus Hertz'o 1887 metais, kuris pastebėjo, kad elektros išlydys kibirkštės pavidalu tarp dviejų konduktorių įvyksta prie žymiai žemesnio potencialų skirtumo, jeigu kibirkštės tarpas bus nušviestas kitos kibirkštės. Iš čia Hertz'as padarė išvadą, kad violetiniai ir ultravioletiniai spinduliai žymiai palengvina elektros išlydį kibirkštės pavidalu. Tas pats Hertz'as pirmutinis konstatavo, kad elektriš-

kai neigiamai užtaisytas metališkas paviršius netenka savo įlydžio, jį nušvietus violetiniais, o dar geriau ultravioletiniais spinduliais. Vėliau šitą fenomeną studijavo Hallwachs'as, Elster'is, Geitel'is, Stoletov'as ir Lenard'as. Jie konstatavo, kad ultravioletinių ir Rentgeno spindulių įtakoje tyri metališki paviršiai leidžia elektronus ir todel užsitaiso elektriškai teigiamai. Todėl suprantama, kad elektriškai neigiamai užtaisytas metališkas paviršius ultravioletinių ir Rentgeno spindulių įtakoje išsilydina. Taip pat suprantama, kad nušvietus kibirkštės tarpą ultravioletiniais arba Rentgeno spinduliais, kibirkštė pasirodo prie žymiai žemesnio potencialo, nes radiacija paliuosuoja nuo konduktorių paviršiaus elektronus, o tie ionizuoja orą tarp konduktorių. Tokiu būdu elektros laidumas oro žymiai didėja.



5 pieš.

Hallwachs'as ir kiti konstatavo, kad šarminiai metalai ir tų metalų amalgamos smarkiai leidžia elektronus ir matomosios šviesos įtakoje. Tuo remiasi fotoelektrinė celė, vartojama dažnai šiomis dienomis radiacijai konstatuoti ir jos intensingumui išmatuoti. Tai yra labai jautrūs aparatai tokiam matavimui. Vieną iš jų atvaizduoja 5 piešinys. Čia mes turime rūpestingai evakuotą stiklo rutulį. Ant šito rutulio dugno K yra sluoksnis ty-

ro kalio metalo arba jo amalgamos. Iš apačios į rutulį įlydyta platinos viela, kuri yra kontakte su kalio metalo sluoksniu. Iš kairės pusės į ištemptą rutulio dalį irgi įlydyta platinos viela W. Neigiamas akumuliatorių batarejos polis, kaip rodo piešinys, prijungtas prie K, o teigiamas per jautrų galvanometrą G prijungtas prie W. Jeigu dabar iš viršaus iš taško S paleisti ant rutulio šviesos spindulių pluoštą, tai tų spindulių įtakoje kalio paviršius gausiai leidžia elektronus, kurie traukiami prie teigiamai užtaisytos platinos vielos W ir tokiu būdu tarp K ir W mes turime elektros srovę. Iš galvanometro G atsilenkimų sprendžiama apie tos srovės stiprumą. Juo stipresnė šviesa, juo stipresnė bus srovė ir juo didesni bus galvanometro atsilenkimai. Taigi išmatavus spektrofotometru arba radiometru (termobatareja su galvanometru vakuume) paleistos šviesos stiprumą, galima nustatyti radiacijos konstantą galvanometrui, ir tokiu būdu iš galvanometro atsilenkimų spręsti apie šviesos intensingumą. Tiršta linija, parodyta 5 pieš. virš rutulio, reiškia šviesos filtrą, su kurio pagalba gaunama monochromatinė radiacija. Kaip pasakyta, fotoelektrinė celė yra vienas iš jautriausių aparatų, bet deja, ilgainiui net ir nevartojama fotoelektrinė celė genda, jos jautrumas mažėja savaimi ir galop ji nustoja veikus.

Sekant elektronų emisiją radiacijos įtakoje buvo konstatuota, kad kiekvienai medžiagai yra tam tikras minimalis radiacijos dažnumas ν_0. Jeigu metalo paviršius nušviečiamas mažesnio dažnumo kaip ν_0 radiacija, tai jokios elektronų emisijos nėra. Todel šitas dažnumas tapo pavadintas „fotoelektriniu slenksniu“. Šitam dažnumui atatinka tam tikras potencialas. Veikiant žemesniu potencialu kaip šitas „slenksnio potencialas“ medžiaga neduoda ionų. Didėjant radiacijos dažnumui didėja ir išmestų elektronų greitumas. Vadinasi, didėja jų kinetinė energija. Taigi energijos žvilgsniu fotoelektrinis efektas yra šviesos dažnumo arba šviesos bangos ilgio funkcija. Bet nuo šviesos stiprumo elektronų energija nepareina; pareina nuo to tik išmestų elektronų skaičius. Vadinasi, jeigu mes turime tam tikro dažnumo monochromatinę šviesą, tai ar ta šviesa bus silpna ar stipri, išmestų elektronų greitumas bus tas pats, bet, esant stipresnei šviesai, bus išmesta daugiau elektronų.

Aprašytus čia santykius Einštein'as išreiškė 1905 metais tokia lygtimi: $\frac{1}{2}mv^2=Ve=h\nu-h\nu_0$. Čionai v reiškia

išmestų elektronų greitumą, m elektrono masę ir $\frac{1}{2}mv^2$ elektrono kinetinę energiją. V reiškia tą elektrišką potencialą, kuris reikalingas elektrono judėjimui sustabdyti, vadinasi, jo greitumui panaikinti, o e reiškia elektrono įlydį. Taigi dydis Ve yra lygus elektrono kinetinei energijai. Galop ν_0 yra tas radiacijos dažnumas (fotoelektrinis slenksnis), kuris reikalingas elektronui nuo metalo paviršiaus atpalaiduoti, o ν yra dažnumas tos radiacijos, kuria veikiama į metališką paviršių elektronų emisijai sudaryti. Taigi $h\nu$ yra tos energijos kvantas, kuriuo veikiama, o $h\nu_0$ tos energijos kvantas, kuriuo elektronas atpalaiduojamas nuo kieto metališko paviršiaus. Taigi $h\nu - h\nu_0$ yra suteikta elektronui kinetinė energija.

Millikan'as, sekdamas kiekybinius santykius tarp radiacijos dažnumo ν ir protencialo V, konstatavo, kad tasai potencialas didinant ν auga linijiniai, ir kad tos linijos šlaitas yra $\frac{h}{\nu}$ Situo remiasi vienas iš geriausių metodų Planck'o konstantai h, nustatyti. Millikan'as savo tiksliais darbais patikrino viršuj duotą Einštein'o formulę ir naujai nustatė konstantą h.

Taigi čia mes turime reikalo su fenomenu, kada radiacija sudaro elektroną. Tai yra bendrai fotoelektrinis efektas, kuris apima elektronų emisiją kietais metališkais paviršiais ir dujų ionizaciją ultravioletiniais spinduliais, X—spinduliais ir γ—spinduliais.

Anksčiau paminėti fenomenai fosforescencijos ir fluorescencijos yra pavyzdžiai radiacijos, sudarytos radiacija. Prie šitos fenomenų grupės priklauso ir ta išsklaidyta ir charakteringa antrinė radiacija, kuri susidaro visuomet, kada medžiagą veikia X – spinduliai. Kai del fosforescencijos, tai Einštein'as mano, kad vienas kvantas veikiančios radiacijos sudaro 1 kvantą medžiagos leidžiamos šviesos. Bet tasai paskutinis kvantas negali būti didesnis už pirmutinį. Anot Lenard'o fosforescencijos sužadinimas pareina nuo atsiskyrimo elektronų nuo kai kurių medžiagos molekulių ir prisijungimo tų elektronų prie kai kurių kitų molekulių arba atomų. Tų elektronų grįžimas į jų pirminę padėtį ir yra fosforescencijos priežastimi.

Ionizacija katodo spinduliais arba β—spinduliais yra elektronų sudarymo elektronais pavyzdys. Galop Moseley'o charakteringi X—spinduliai, kuriais jis nustatė elektriškos atomo struk-

tūros pagrindą, yra radiacija, sudaryta katodo spinduliais, t. y. elektronais.

Padarę apžvalgą įvairių procesų, kurie būna šviesos priežastimi (aplamai radiacijos priežastimi), užsiimsime dabar chemiškomis reakcijomis šviesos įtakoje. Šiandien mes žinome daugybę chemiškų reakcijų, kurias šviesa arba pagreitina arba yra tų reakcijų priežastimi. Taigi mes turime du pagrindinius fotochemiškų reakcijų tipus. Pirmojo tipo pavyzdys yra vandenilio ir chloro susijungimas ultravioletinės radiacijos įtakoje. Čionai šviesa veikia tiktai kaipo katalizatorius. Labai svarbu ir seniai žinomas antrojo tipo reakcijų pavyzdys yra asimiliacijos procesas augalų karalijoje. Šitas procesas aplamai be šviesos negalimas. Čia veikia geltonai – žalia spektro dalis, ir ta radiacija yra tikra asimiliacijos proceso priežastis. Vykstant pirmojo tipo reakcijoms, laisva energija mažėja. Vadinasi, termodinaminiai tos reakcijos gali eiti ir savaime be šviesos. Vykstant antrojo tipo reakcijoms laisva energija didėja, nes anglio hydratų laisva energija yra didesnė už anglio rūkšties ir vandens laisva energiją, iš kurių anglio hydratai susidaro. Vadinasi, asimiliacijos procesas negalimas be šviesos energijos. Apie chlorofilo reikšmę šitam asimiliacijos procesui bus kalba savo vietoje.

Po šitos įvados, susipažinsime visų pirma su pagrindiniais fotocheminės akcijos dėsniais. Dar 1818 metais baronas Grotthus'as, vienas iš elektrolitinės disociacijos teorijos pranokėjų pareiškė nuomonę, kad tik ta šviesos dalis chemiškai veikia kuri absorbuojama, ir kad šviesos spindulio akcija yra pa naš galvaninės celės veikimui. Tą pačią mintį, remdamasi vandenilio ir chloro susijungimo reakcija, 1845 metais pareiškė Draper'is. Šita mintis žinoma kaipo Grotthuss'o dėsnis. Pastaraisiais laikais Bancroft'as antrąją Grotthuss'o dėsnio dalį modifikavo taip: „Kada medžiaga absorbuoja tam tikrą radiacijos dalį, tai ta absorbuota radiacija stengiasi eliminuoti pačią medžiagą. O kaip eis pati reakcija ir kokie bus reakcijos produktai, tai jau yra chemijos dalykas".

Mes jau anksčiau paminėjome, kad dalis krintančios ant medžiagos šviesos J_r atmušama. Kada šviesa krinta ant medžiagos statmenai, normaliai, tai einant Fresnel'io šviesos atspin-

džio dėsniu veikia tokie santykiai tarp krintančios šviesos intensingumo J_o ir atmuštos šviesos intensingumo:

$$J_r = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 J_o .$$

Čia n reiškia medžiagos lūžimo koeficientą. Vadinasi, $J_r = RJ_o$ jeigu parašyti $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$. Taigi į medžiaga prasiskverbia:

$$J_o - J_r = J = J_o (1 - R).$$

Kokia dalis prasiskverbusios į medžiagą šviesos J absorbuojama, į šitą klausimą duoda atsakymą absorbcijos dėsniai ir visų pirma Lamberth'o absorbcijos dėsnis, kuris sako, kad to paties storumo mediumo sluoksniai absorbuoja tuos pačius šviesos kiekius. Matematiškai šitą Lamberth'o dėsnį galima išreikšti taip:

$$J_d = Je^{-kd}$$

Čia J_d reiškia perėjusią per mediumą šviesos dalį, k yra absorbcijos koeficientas ir d mediumo sluoksnio storumas.

Logaritmuodami šitą Lamberth'o lygtį mes gausimes

$$\ln J_d = \ln J - kd, \text{ iš kur seka } k = \frac{1}{d} \ln \frac{J}{J_d}.$$

Šita lygtis rodo, kaip surasti absorbcijos koeficientas k.

Aplamai absorbcija yra proporcinga aktininių molekulių skaičiui neabsorbuojančiame arba diaktininiame mediume.

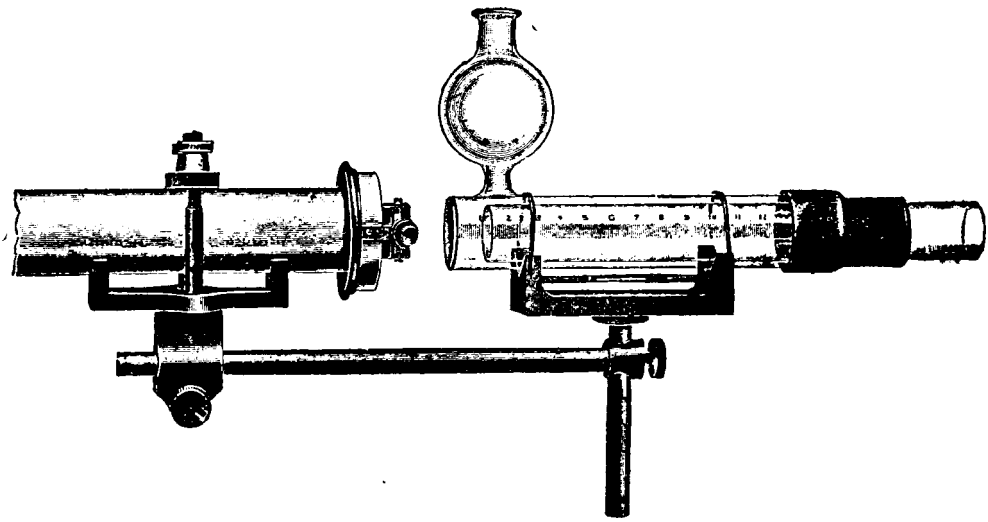
Imdami šitą galvon, mes turime Lamberth'o dėsnį taip išreikšti: $J_d = J \cdot e^{-k'cd}$. Čia c reiškia absorbuojančios medžiagos koncentraciją, išreikštą molekulėmis, o k′ reiškia molekulinį absorbcijos koeficientą. Šitoje formoje absorbcijos dėsnis žinoma: kaipo Beer'o dėsnis. Taigi absorbuota šviesos dalis yra:

$$J - J_d = J - J \cdot e^{-k'cd} = J (1 - e^{-k'cd}).$$

Parinksime absorbuojančios medžiagos koncentracijas c_1 ir c_2 ir tos medžiagos tirpalų sluoksnių storumus d_1 ir d_2 taip, kad santykis $\frac{J_d}{J}$ būtų tas pats. Tad

$$e^{-k'c_1d_1} = e^{-k'c_2d_2} \text{ ir } c_1d_1 = c_2d_2 = \text{konstant.}$$

Tai reiškia, kad to paties tirpalo įvairių koncentracijų absorbcija bus ta pati, jeigu mes paimsime tirpalo sluoksnius storumų, atvirkščiai proporcingų koncentracijoms (vadinasi, normalinės koncentracijos sluoksnis storumo 1 cm absorbuoja taip pat kaip ir decinormalinės koncentracijos sluoksnis storumo 10 cm). Šitoje formoje galima patikrinti Beer'o dėsnį su Baly indu, kurį atvaizduoja 6 piešinys. Šitas Baly absorbcijos indas susideda iš dviejų stiklo vamzdžių, įdėtų vienas į kitą. Tų vamzdžių galai uždengti hermetiškai kvarco stiklo plokštelėmis. Vidujinis vamzdys, kiek mažesnio diametro kaip išorinis, įdėtas į išorinį vamzdį



6 pieš.

kaučuko žiedo pagalba. Viršuj išorinio vamzdžio yra koštuvėlis rutulio formos, į kurį pilamas tiriamas tirpalas. Ištraukdami vidujinį vamzdį mes didinsime tirpalo sluoksnį tarp dviejų kvarco langelių. Išorinis vamzdys aprūpintas skala. Dažniausia skalos padalinimai yra atstumų tarp dviejų langelių logaritmai. Kaip rodo piešinys, išorinio vamzdžio kvarco langelis nustatomas ties spektografo kolimatoriu. Dažniausia absorbcijos spektrai fotografuojami. Stebėjimo rezultatai paprastai grafiškai išreiškiami taip: ordinatėmis atidedami sluoksnių storumo logaritmai, o abscisėmis

dydžiai, atvirkšti bangos ilgiams (vadinasi proporcingi dažnumams).

Aprašytas čia Baly indas vartojamas ne tik Beer'o dėsniui patikrinti, bet aplamai absorbcijos spektrams sekti.

Paimsime čia dar du dydžiu, kurie turi reikšmės fotochemijoje. Dažnai fotochemijoje kalbama apie skaidrumą arba apie transmisijos koeficientą, kuris žymimas ženklu α. Iš lygties $J=J_0 \cdot e^{-kd}$ turime: $\frac{J}{J_0}=e^{-kd}=\alpha^d$. Vadinasi, $\alpha=e^{-k}$.

Einant Grotthuss'o dėsniu tiktai absorbuota šviesa yra chemiškai aktinga Be to, dažniausia tik dalis tos absorbuotos šviesos būna chemiškos atmainos priežastimi. Pavyzdžiui, šarminis vario tartrato tirpalas smarkiai absorbuoja šviesą infraraudonoje, raudonoje, geltonoje ir ultravioletinėje spektro dalyje. Bet tik ultravioletinė spektro dalis redukuoja vario druską ir duoda Cu_2O. Antra vertus, vandenilio ir chloro mišinio šviesos absorbcija yra didesnė kaip vandenilio ir chloro absorbcijų suma. Taigi Bunsen'as ir Roscoe vadina vandenilio ir chloro absorbciją optiška absorbcija, o skirtumą tarp reaguojančio mišinio absorbcijos ir optiškos absorbcijos jiedu pavadino fotochemine ekstinkcija. Taigi fotocheminė ekstinkcija, anot Bunsen'o ir Rosco'e, yra skirtumas tarp vadinamos cheminės absorbcijos (reaguojančio mišinio absorbcijos) ir optiškos absorbcijos. Bunsen'as ir Roscoe manė, kad šita ekstinkcija ir yra chemiškos atmainos ekvivalentas. Bet šiandien dauguma fiziko-chemikų nepriduoda ypatingos reikšmės šitai ekstinkcijai.

Sąryšy su fotochemine ekstinkcija Bunsen'as ir Roscoe įvedė terminą ekstinkcijos koeficientas. Tai yra dydis, atvirkščias tokiam mediumo sluoksnio storumui, kuris sumažina prasiskverbiančios šviesos intensingumą iki 10 dalies tos šviesos pradžios intensingumo. Pažymėsime šitą ekstinkcijos koeficientą ženklu ε. Tad mes turime:

$$J=J_0 \cdot 10^{-\varepsilon l} \text{ arba } \varepsilon=\frac{1}{l} \lg \frac{J_0}{J}=\frac{1}{l} \lg 10=\frac{1}{l}.$$

Kadangi absorbuota šviesa yra lygi $J-J_d=J\,(1-e^{-k'cd})$, tai taikindami Grotthuss'o-Draper'io dėsnį chemiškoms atmainoms mes galime parašyti tokią lygtį:

$$\frac{dc}{dt}=kJ\,(1-e^{-k'cd}).$$

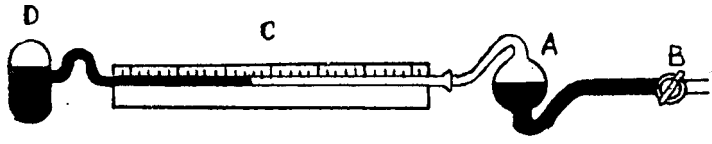
Šita lygtis, kaip ir visi absorbcijos dėsniai, galioja tik monochromatinei radiacijai. Ji patikrinta Wittwer'io šiai reakcijai:

$$H_2O+Cl_2+\text{šviesa}=2HCl+O.$$

Tiksliai kiekybiniams santykiams tarp radiacijos ir chemiškos atmainos nustatyti vartojami jautrūs galvanometrai ir termobatarejos vakuume. Be to reikalingi šviesos filtrai, monochromatinei to ar kito dažnumo radiacijai gauti. Tokiu būdu tiksliai nustatoma šviesos energija, o sudaryta tos šviesos energijos chemiška atmaina nustatoma paprastais analitiniais metodais.

Mažesniu tikslumu, bet už tat didesniu patogumu ir savo paprastumu pasižymi įvairūs aktinometrai ir radiometrai kiekybiniams santykiams tarp šviesos energijos ir chemiškos atmainos nustatyti. Yra visa eilė fotochemiškų reakcijų, kuriomis remiasi aktinometrija.

Seniausis ir gan plačiai vartojamas aktinometras sugalvotas Bunsen'o ir Roscoe ir remiasi fotochemine reakcija $H_2+Cl_2=2HCl$.



7 pieš.

Šitą aktinometrą atvaizduoja 7 piešinys. Mes čia turime du nedidelius kvarco stiklo rezervuarus D ir A, sujungtus kapiliariniu vamzdžiu C. Tasai kapiliarinis vamzdis aprūpintas skala su padalinimais. Rezervuarai D ir A pripildyti vandens, pasotinto vandenilio ir chloro mišiniu. Rezervuaras A baigiasi vamzdžiu su kranu B. Per šitą vamzdį dalis rezervuaro A užpildoma mišiniu H_2+Cl_2. Savaime suprantama, kad visos čia pažymėtos operacijos atliekamos patamsyje arba raudonoje šviesoje. Rezervuarai A ir D apkloti juodu popieriu. Norėdami išmatuoti bet kurio šviesos šaltinio fotocheminę akciją, mes atidengiame rezervuarą A ir veikiame jį tiriama šviesa. Šviesos poveiky vandenilis ir chloras duoda HCl, kuris tirpsta rezervuaro A vandeny. Taigi dujų mišinio tūris mažėja ir todel vandens stulpelis kapiliarėje C pasistumia į rezervuaro A pusę. Iš pasistumimo šito vandens stulpelio sprendžiama apie fotocheminės akcijos kiekį ir vadinasi

apie veikiančios šviesos energiją. Vartojant Bunsen'o aktinometrą reikia elgtis atsargiai del sprogimo pavojaus, kada aparatas nušviečiamas intensinga šviesa, kitaip sakant, reikia vengti intensingos šviesos. Sprogimo pavojų galima eliminuoti pakeitus vandenilį CO (vadinasi, sekant fotocheminę reakciją $CO+Cl_2=COCl_2$). Bet tada aparatas toli gražu netoks jautrus.

Pastaraisiais laikais (1925 metais) išrastas Anderson'o ir Robinson'o labai patogus aktinometras ultravioletinei radiacijai matuoti. Todel autoriai pavadino savo aparatą ultravioletiniu radiometru. Šitas radiometras remiasi fotochemine reakcija

$$(COOH)_2=H_2O+CO_2+CO.$$

Šita reakcija šviesos poveiky vyksta gan silpnai. Bet, jeigu prie rūkštimų rūkšties pridėti uranilo sulfato, tai ta pati reakcija vyksta smarkiau, nes uranilsulfatas veikia čionai kaip sensibilizatorius. Visų pirma reikia paruošti du standartinius tirpalus: 1) tiksliai atsverti 6,3 gramų tyros rūkštimų rūkšties ir 4,27 gramų uranilsulfato ($UO_2SO_4 . 3H_2O$), ištirpinti juos destiliuotame vandeny ir praskiesti vandeniu iki 1 litro; 2) paruošti 0,1 N kalio permanganato tirpalą ir standartizuoti šitą tirpalą rūkštimų rūkšties tirpalu. Savaime suprantama, kad pirmąjį tirpalą reikia laikyti patamsyje. Be to reikia turėti nedidelį keturkampį indą iš kvarco stiklo (kvarco celę) su lygiagrečiais plokščiais šonais, taip kad tarp tų šonų galima būtų turėti sluoksnis storumo nuo 1,5 iki 2 cm. Indo tūris (arba, tiksliau sakant, bandomojo tirpalo tūris) 25 cm.^{3}. Indas iš kvarco, kad neabsorbuotų ultravioletinių spindulių. Patys bandymai visuomet atliekami tomis pačiomis sąlygomis, taip kad visuomet būtų nušviestas tas pats tirpalo plotas. Atliekant absoliutinius šviesos matavimus visuomet apskaitoma šviesos stiprumas ergais per sekundę 1 cm.^{2}. Taigi ir su ultravioletiniu radiometru bandymus reikia daryti taip, kad galima būtų taikinti nušvietimo atvirkščių kvadratų dėsnį (pagrindinis dėsnis, kuriuo remiasi šviesos matavimai). Taigi atokumas šviesos išteklio gali būti iki 40 cm., nes tokiam nuotoliui galioja dar tiksliai atvirkščių kvadratų dėsnis. Patsai atokumas visuomet matuojamas nuo šviesos išteklio iki tirpalo vidurinio sluoksnio. Reikia pasirūpinti, kad šviesa į kvarco celę patektų tik iš vieno šono. Be to reikia daryti bandymus atmosferoje, laisvoje nuo dulkių, nes kitaip ir atokumams, mažesniems kaip 40 cm., atvirkščių kvadratų dėsnio taikinimas nebetikslus.

Nurodytomis čia sąlygomis 1 miligramas suskaldytos rūkštimų rūkšties per 30 minučių atatinka šiuos ergų skaičius, absorbuotus prie nurodytų bangų ilgių (bangų ilgiai išreikšti Armstrong'o vienetais 10^{-10} mtr.):

Bangos ilgis	Ergų per sekundę
2550	$4.18.10^5$
3020	5,04
3650	5,27
Visa spektro ultravioletinė dalis	4,84

Taigi, kad relatyviai nustačius duoto šviesos šaltinio ultravioletinės radiacijos kiekį, reikia eksponuoti tiksliai 25 cm.^{3} anksčiau nurodyto tirpalo (1) celėje iš kvarco stiklo. Nušvietimo laikas pareina nuo šviesos šaltinio stiprumo. Kai kada užtenka nušviesti per 5 minutes, o kai kada reikia eksponuoti valandą ir ilgiau. Paskum reikia titruoti viršuj nurodytu permanganato tirpalu. Iš čia surandama suskaldytos rūkštimų rūkšties miligramų skaičius, o iš to skaičiaus remiantis duota čia lentele suskaitoma absorbuota šviesos energija ergais per sekundę 1 cm.^{2} ploto.

Aprašytas čia radiometras labai patogus, bet tinka tik ultravioletinei radiacijai matuoti (žiūr. Anderson und Robinson, Jour. Am. Chem. Soc., 47, 718 (1925).

Paminėsime čia dar Eder'io reakciją, kuria remiasi Ederi'o aktinometras:

$$2HgCl_2+(NH_4)_2C_2O_4=2HgCl+2NH_4Cl+2CO_2.$$

Čia apie šviesos stiprumą sprendžiama iš atsverto kalomelio kiekio, kuris susidaro per tam tikrą nušvietimo laiką, arba iš išmatuoto CO_2 turio.

Šitam aktinometrui tirpalas ruošiamas taip: 4 gramai tyro kristalizuoto amonio oksalato tirpinami destiliuotam vandeny ir praskiedžiami iki 100 cm.^{3}. Šitas tirpalas sumaišomas su 5% sublimato tirpalu ir skaidrus mišinys eksponuojamas volto lanko šviesai.

Galop trumpai paminėsime čia fotogalvanines celes (netiksliai vadinamas fotoelektrinėmis celėmis), kuriomis irgi galima naudotis kaipo aktinometrais. Pirmutinis tokias celes nagrinėjo Edmund'as Becquerel'is 1839 metais. Jis paruošė dvi tyro si-

dabro identiškas plokšteles, aptraukė jas plonu sidabro halydo sluoksniu ir įkišo į silpną sieros rūkšties tirpalą. Indas imamas U - vamzdžio pavidalu iš kvarco. Indas išoriai apklotas juodu popieriu. Sujungus abudu elektrodu per galvanometrą ir varžą gaunamas silpnas galvanometro atsilenkimas, nes aplamai negalima paruošti dviejų absoliučiai identiškų sidabro plokštelių. Sudarant laikas nuo laiko elektrodų trumpą sujungimą galima išlyginti tas plokšteles ir beveik anuliuoti galvanometro atsilenkimą. Prašalinus dabar nuo vienos indo šakos juodo popierio uždangą ir nušvietus šitą šaką gaunama žymus galvanometro atsilenkimas. Vadinasi, gaunama elektrovaromoji jėga, kuri gali būti išmatuota žinomais metodais. Ta elektrovaromoji jėga tam tikrose ribose yra proporcinga veikiančios šviesos stiprumui. Vadinasi, iš galvanometro atsilenkimų galima spręsti apie relatyvius įvairių šaltinių šviesos stiprumus. Proporcingumo veiksnį tokiai celei galima nustatyti išmatavus veikiančios šviesos stiprumą spektrofotometru arba dar geriau anksčiau paminėta termogalvanine batareja vakuume, sujungta su jautriu galvanometru.

Teigiama srovė tokiose fotogalvaninėse celėse išoriai visuomet eina nuo nušviesto elektrodo į tamsų elektrodą, o pačioje celėje nuo tamsaus elektrodo į nušviestą elektrodą. Taigi nušviestas elektrodas čia yra anodas, o tamsus elektrodas — katodas. Aišku, kad mes čia turime fotoelektrinį efektą kaipo pirminį procesą. Nušviestas elektrodas leidžia elektronus ir užsitaiso teigiamai. Taigi ant nušviesto elektrodo mes turime ionizacijos reakciją, pavyzdžiui: $AgJ \rightarrow Ag^{\cdot} + J'$. Ant tamsaus elektrodo halogeno ionai deionizuojasi. Vadinasi, kiek ionizuoto sidabro halido susidaro ant šviesaus elektrodo, tiek neionizuoto sidabro halido susidaro (iš ionų) ant tamsaus elektrodo. Dažnai pirminis fotoelektrinis efektas būna priežastimi visos eilės antrinių reakcijų.

Rigollot'as rekomenduoja tokį elektrišką aktinometrą: dvi vienodos gryno vario plokštelės oksidinamos Bunsen'o liepsnoje ir paskum įkišamos į silpną NaCl tirpalą. Šita celė laikoma tam tikroje kameroje iš tamsaus kartono su langeliu, taip kad atidengus tą langelį galima būtų nušviesti elektrodą. Nušvietus reiškiasi elektrovaromoji jėga, kuri matuojama paprastu būdu, už vis geriau jautriu galvanometru su didele varža tam tikrose

ribose. Įvairių šaltinių šviesos stiprumai yra proporcingi galvanometro atsilenkimams.

Ypatingai gerai veikia, anot Wilderman'o ši fotogalvaninė celė:

$$\underset{\text{Šviesa}}{\text{Cu}} \mid \text{CuO} \mid \text{NaOH} \mid \text{CuO} \mid \underset{\text{Tamsa}}{\text{Cu}}$$

Šita celė duoda žymią elektrovaromąją jėgą to paties intensingumo, bet įvairių bangos ilgių šviesai.

Reikia vienok pasakyti, kad nepaisant didelio patogumo aprašytieji čia aktinometrai neturi plataus taikinimo šių dienų fotochemijoje, kur reikalingi tikslūs matavimai. Dalykas tas, kad tokie aktinometrai iš esmės tinka tik tai ar kitai individualine reakcijai arba reakcijai, kuri yra panaši aktinometro reakcijai. Jog šitie aktinometrai remiasi Grotthuss'o - Draper'io dėsniu, būtent tuom, kad tik absorbuota šviesa veikia chemiškai. Bet, visų pirma, ne visa absorbuota šviesa veikia chemiškai, o antra, įvairios reaguojančios sistemos pasižymi skirtinga absorbcija, kitaip sakant, absorbcija yra specifinis ir charakteringas sistemai dalykas. Be to, net ir cheminis aktinometras tiksliai galima taikinti tik monochromatinei radiacijai. Kada veikia visas šviesos spektras, tai nebėra proporcingumo tarp reakcijos ir šviesos intensingumo, nes įvairių bangos ilgių fotocheminis efektas ir absorbcija yra labai skirtingi dalykai.

Taigi tiksliems kiekybiniams tyrinėjimams fotochemijoje reikalingi spektrofotometrai ir radiometrai. Pastarieji dažniausia termogalvaninės batarejos pavidalu vakuume. Bet darbas su tokiais aparatais yra labai keblus ir reikalauja iš tyrinėtojo didelės ištvermės ir daug laiko. Su spektrofotometrais keblus dalykas nuolatinis reikalas standartizuoti aparatą, o termoporiai vakuume su galvanometru smarkiai priklauso nuo išorinio magnetinio lauko, o tasai laukas nuolat svyruoja elektros srovės įtakoje miesto tinkle, nekalbant jau, kad judinimas ir perkėlimas geležinių daiktų kaimyniuose kambariuose atsiliepia į galvanometro judėjimus. Todel suprantamos pastangos pakeisti šituos keblius ir dažnai labai brangius aparatus žymiai pigesniais ir patogesniais chemiškais radiometrais.

Nurodytais čia metodais buvo atlikta daugybė įvairių tyrinėjimų ir, kaip jau pasakyta, surinkta daug medžiagos, bet tikslių apibendrinimų iš visos tos megžiagos galima buvo pada-

ryti nedaug. Be minėtų anksčiau Grotthuss'o-Draper'io ir Beer'o dėsnių buvo nustatyta du fotocheminių reakcijų tipai. Ir vienu ir kitu atveju pasilieka galioje Grotthuss'o-Draper'io dėsnis. Vadinasi, tik absorbuota šviesa yra chemiškai aktinga. Bet yra atsitikimų, kur ta absorbuota šviesa veikia tik kaipo katalizatorius. Pavyzdys fotocheminė reakcija

$$H_2+Cl_2=2HCl.$$

Šita reakcija vyksta savaimi ir be šviesos intervencijos, nes ji yra susijusi su laisvos energijos mažėjimu. Kitais atsitikimais absorbuota šviesa yra tikra reakcijos priežastis ir veda prie tokių medžiagų susidarymo, kurių energijos turinys yra didesnis, kaip reaguojančių medžiagų. Pavyzdys: asimiliacijos procesas:

$$CO_2+H_2O=\text{karbohydratas}+O_2.$$

Pažiūrėję į šitą reakciją iš dešinės į kairę pusę, mes čia turime karbohydrato degimą, kuris yra energijos šaltinis. Taigi medžiagos iš dešinės reakcijos pusės yra turtingesnės energija už medžiagas iš kairės pusės. Vadinasi, čia mes turime fotocheminę reakciją, kuri savaime negali eiti, nes ji yra susijusi su laisvos energijos padidėjimu. Bet galima žiūrėti į šitos du fotocheminių reakcijų tipus ir taip, kad iš esmės čia reiškiasi tas pats procesas. Šviesos absorbcija pakelia tą ar kitą medžiagą į aukštesnę energijos lygmę ir todel sudaro nepastovią tos medžiagos padėtį. Žodžiu, toki medžiaga yra reaktingesnė ir todel ji reaguoja, sudarydama mažesnės laisvos energijos sistemą. Taigi mes čia turime energijos padidėjimą del šviesos absorbcijos ir energijos sumažėjimą del chemiškos reakcijos, kurią įvesdina ta šviesos absorbcija. Todel visas klausimas tas, ar gautas produktas turės mažiau energijos, kaip pradžios sistema, ar daugiau. Jeigu daugiau, tai turėsime tikrą fotocheminę reakciją, kurioje absorbuota šviesa veiks prieš chemiško gimiringumo jėgas ir todel gausime produktą su padidinta laisva energija. Pavyzdžiui, azotas ir vandenilis reiškia labai silpną chemišką gimiringumą vienas kito atžvilgiu, ir jau mes matėme šitame skyriuje, kaip sunku buvo realizuoti amoniako gamybą iš elementų (Haber'io procesas) techniišku užsimojimu. Tai reiškia, kad amoniakas lengvai disociuoja, ir jau mes matėme, kad temperatūra 1000° amoniakas yra visiškai disociuotas. Iš viso to seka,

kad yra pusiausvira tarp elementų asociacijos ir amoniako disociacijos, kurioje vienodai lengvai vyksta kaip asociacijos, taip ir disociacijos reakcija. Paprasta kambario temperatūra (18° C) ir 1 atm. spaudimu mes turime tokią pusiausvirą, kada turime dujų mišinį iš 98 % NH_3 ir 2 % laisvų elementų, azoto ir vandenilio.

Taigi, jeigu mes nušviesime gryną amoniaką, tai jis dalinai disociuos ir duos nurodytą čia pusiausviros mišinį. Bet jeigu mes nušviesime šitą pusiausviros mišinį, tai amoniakas irgi disociuos ir duos mišinį, kuris jau nebeatatiks pusiausviros sudėčiai ta prasme, kad vandenilio ir deguonio bus dabar mišiny daugiau kaip 2%. Vadinasi, nušviečiant gryną amoniaką, fotocheminė reakcija (fotocheminė disociacija) eina ta pačia linkme kaip ir tamsi disociacija, t. y. laisvos energijos mažėjimo linkme. O kada nušviečiamas pusiausviros mišinys, tai reakcija eina laisvos energijos didėjimo linkme, nes reakcijos mišinys nutolsta nuo chemiškos pusiausviros. Taigi čia su ta pačia medžiaga šviesos poveiky mes turime ir pirmojo ir antrojo tipo fotochemines reakcijas. Vienu atveju absorbuota šviesa veikia ta pačia kryptimi, kaip ir chemiško gimininingumo jėgos, o kitu atveju absorbuota šviesa veikia prieš gimininingumo jėgas. Bet pačiame šviesos veikime iš esmės nėra jokio skirtumo nei vienu, nei antru atveju; nustojus šviesai veikti pirmuoju atveju pasilieka šviesos sudaryta padėtis, o antroju atveju atsistato arba pusiausviros padėtis arba aplamai turi vietos reakcijos chemiško giminingumo jėgų veikimo kryptimi.

Kai del fotochemiškų reakcijų greitumo, tai jau mes matėme, kad tasai greitumas aplamai yra proporcingas veikiančios šviesos intensingumui ir gali būti išreikštas, einant Grotthuss'o-Draper'io dėsniu, tokia lygtimi:

$$\frac{dc}{dt} = kJ\,(1 - e^{-k'cd}).$$

Bet žinoma ne maža atsitikimų, kur nėra proporcingumo tarp šviesos stiprumo ir reakcijos greitumo, ypač veikiant stipriai šviesai. Tokiais atvejais dažnai reakcijos greitumas didėja pamažiau už šviesos intensingumą.

Kitas jau senai pastebėtas bendras fotocheminių reakcijų požymys yra tas, kad tos pačios reakcijos šviesoje laipsnis dažniausia būna žemesnis, kaip patamsyje, ir niekuomet nebūna

aukštesnis. Pavyzdžiui, žinoma jau mums jodo vandenilio disociacija patamsyje yra bimolekulinė reakcija:

$$2HJ = H_2 + J_2.$$

Ta pati reakcija šviesoje yra pirmojo laipsnio reakcija $HJ = H + J$. Ypač tokius santykius mes konstatuojame, kada šviesa veikia kaipo katalizatorius.

Taigi aplamai, jeigu mes turime tamsią reakcija (spontaninė reakcija chemiško gimiringumo jėgų veikimo kryptimi) tarp medžiagų A ir B ir jeigu n molekulių A reaguoja su m molekulių B, tai tamsiajai reakcijai galioja toki greitumo lygtis:

$$\frac{dc}{dt} = k\,[A]^n\,[B]^m,$$

o fotocheminei reakcijai tokia lygtis: $\frac{dc}{dt} = k\,[A]^{n'}\,[B]^{m'}$.

Taigi n' ir m' niekuomet nebūna didesni kaip n ir m, retkarčiais n' ir m' yra lygūs n ir m, dažniausia jie yra mažesni, kai kada m' ir $n' = 0$ ir tada fotocheminės reakcijos greitumas nepareina nuo koncentracijos.

Kada ta pati reakcija savaime vyksta patamsyje ir šviesoje, tai aišku, kad toki reakcija tuo pačiu laiku yra fotocheminė reakcija ir tamsi reakcija ir todel tokios reakcijos greitumas yra sudėlingas dydis ir gali būti išreikštas dviejų greitumo konstantų pagalba pagal šią forimulę:

$$\frac{dc}{dt} = k_1\,[A]^n\,[B]^m + k_2\,J\,[A]^{n'}\,[B]^{m'}.$$

Galop trumpai paminėsime čionai dar vieną fotocheminių reakcijų ypatumą, būtent daugumos fotocheminių reakcijų žemą temperatūrinį koeficientą. Rusas Plotnikov'as, ypatingai daug pasidarbavęs fotocheminių reakcijų srityje, konstatuoja, kad 22 fotocheminės reakcijos pasižymi temperatūriniu koeficientu 1,08 $\left(\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1{,}08\right)$. 19 kitų fotocheminių reakcijų jis nustato temperatūrinį koeficientą nuo 1,17—1,50. Ši lentelė duoda kai kurių fotocheminių reakcijų temperatūrinius koeficientus $r = \frac{k_{t+10}}{k_t}$ (greitumo konstantos padidėjimą, pakilus temperatūrai 10^0).

Reakcijos	r
Fotografinis procesas	1 — 1,06
H_2+Cl_2	1 — 1,04
H_2+O_2	1,08
$C_{14}H_{10}\rightarrow C_{28}H_{20}$	1,04
$2O_3 \xrightarrow{Cl_2} 3O_2$	1,17
SO_2+O_2	1,20
$2HJ+O_2$	1,39
CHJ_3+O_2	1,42
C_6H_6+Šr	1,40

Perrin'as mano, kad fotocheminės reakcijos greitumas pareina tik nuo veikiančios šviesos intensingumo tol, kol reaguojančios sistemos temperatūra yra tiek žema, kad tos sistemos izoterminėje radiacijoje nėra bangų, sudarančių fotocheminę reakciją. Tokiomis sąlygomis fotocheminės reakcijos greitumas nepareina nuo temperatūros. Bet jeigu fotocheminė reakcija yra sudėtinga, taip kad viena jos dalis yra jautri šviesai, o kita reikalinga yra terminės aktivacijos, tai tokiu atveju reakcijos greitumas priklausys nuo temperatūros ir tokios reakcijos pasižymės gan aukštu temperatūriniu koeficientu. Pavyzdžiui, reakcija $C_6H_5.CH_3+Br_2+$šviesa (tolueno brominacija), kaip parodė Brunner'is ir Dluska, turi itin aukštą temperatūrinį koeficientą 1,83. Bodenstein'as mano, kad šitoje reakcijoje mes turime, iš vienos pusės, fotosensityvų procesą, o iš antros pusės reaguojančių medžiagų aktivaciją, veikiant temperatūrinei radiacijai.

Nurodytieji čia apibendrinimai padaryti remiantis daugybe tyrinėjimų, bet jie nenušvietė fotochemiško proceso esmės, nedavė supratimo apie fotocheminių reakcijų mechanizmą. Nepervaisingi buvo ir kiekybiniai tyrinėjimai suvartotos šviesos energijos ir sudarytos chemiškos energijos. Tokie tyrinėjimai buvo atliekami anksčiau ir šiandien dar atliekami nustatant kalorimetriniais bandymais energijos atmainą, surištą su tuo ar kitu chemišku procesu, iš vienos pusės, ir nustatant absorbuotą reaguojančios sistemos šviesos energiją ir išreiškiant tą šviesos energiją kalorijomis, iš kitos pusės. Iš šitų davinių sulyginimo gaunama santykis tarp šviesos ir chemiškos energijų. Bet ir šitos rūšies daviniai nedavė jokio bendro principo.

Toksai bendras principas pasirodė tik tada, kada fotocheminių reakcijų interpretacijai buvo pritaikinta kvantų hypotezė. Tai padarė garsus Einstein'as pirmą sykį 1905 metais, 1912 ir 1916 metais jis galutinai suformulavo vadinamą fotocheminio ekvivalento dėsnį.

Planck'o kvantų hypotezės esme yra ta, kad atomų ir molekulių srityje, vadinasi, mikrokosmo srityje, energijos maina nėra tolydinis procesas, o vyksta tik tam tikromis porcijomis, kvantais. Tai reiškia, kad yra tam tikras minimalis energijos kiekis, mažiau kurio nepasireiškia molekulių ir atomų energijos absorbcijos ir emisijos fenomenuose. Taigi išeina, kad energijos, lygiai kaip ir materijos, smulkinimui yra ribos. Iš čia anglas Juozapas Thomson'as ir Einstein'as padarė išvadą, kad energija, lygiai kaip ir materija, turi diskretinę struktūrą. Šitą radiacijos diskretinę struktūrą Thomson'as riša su Faraday'aus jėgų lauko struktūra, su vadinamais Faraday'aus jėgų vamzdeliais, o iš šitos jėgų lauko struktūros išeina diskretinė arba pluoštinė pasaulinio eterio struktūra. Tas faktas, kad ultravioletinė radiacija, veikianti dujas, ionizuoja sulyginti labai mažą atomų arba molekulių skaičių, anot Thomson'o, yra įrodymas, kad radiacijos bangos frontas yra, taip sakant, tamsus ir tik retai apibarstytas šviesos taškais. Taigi tokio radiacijos bangų fronto veikimas yra proporcingas tiems šviesos taškams, kurių skaičius yra mažas sulyginti su bangos fronto paviršium.

Anksčiau mūsų aprašytasis fotoelektrinis efektas privertė Einstein'ą padaryti panašias išvadas del radiacijos bangos fronto struktūros ir aplamai pripažinti radiacijos energijai diskretinę atominę struktūrą. Nagrinėdamas santykius tarp šviesos ir chemiškos energijos ir atsižvelgdamas į atominę energijos ir materijos struktūrą, Einstein'as ir daro del tų santykių paprasčiausią išvadą, kokią tik galima padaryti, būtent jis prileidžia, kad molekulė reaguoja tik tada, kada ji absorbuoja vieną kvantą charakteringos jai radiacijos. Jeigu atsiminti Einstein'o formulę del kinetinės energijos elektrono, paliuosuoto šviesos veikimu, tai šita Einstein'o hypotezė apie fotocheminę akciją savaimi veržiasi į galvą. Šita Einstein'o hypotezė arba postulatas liečia visų pirma šviesos veikimą ir ypač ultravioletinės radiacijos veikimą, nes Einstein'as, skelbdamas savo dėsnį, turėjo galvoje tik fotocheminius procesus.

Einstein'as įrodė savo fotocheminio ekvivalento dėsnio galę tik dviem atsitikimais: 1) antraceno polimerizacijai ir 2) dezozonizacijai. Pasinaudosime Bodenstein'o daviniais ir parodysime, kaip tokiais atvejais daromi apskaičiavimai. Paimsime antraceno polimerizaciją:

$$2C_{14}H_{10} \rightleftarrows C_{28}H_{20}.$$

Šita reakcija vyksta šviesos poveiky. Patamsyje diantracenas disociuoja ir duoda vėl antraceną. Reakcija nuodugniai ištirta Luther'io ir Weigert'o. Jeigu nušviesti 1 cm.^{3} antraceno tirpalo (kvarco inde) per 1 sekundę, taip kad šviesos išteklius būtų atokume 1 cm. nuo vidurinio antraceno tirpalo sluoksnio ir kad būtų nušviestas plotas 1 cm.^{2}, tai tokiomis sąlygomis polimerizuojasi vidutiniškai 4.10^{-7} grammolekulių antraceno arba $4.10^{-7}.6.10^{23}=2,4.10^{17}$ molekulių antraceno.

Kaipo šviesos išteklius šitiems bandymams buvo vartojamas volto lankas įtempimo 53 voltai ir srovės 8,8 amperai. Taigi iš viso 470 watų. Iš visos tos energijos tiktai $^1/_{500}$ dalis buvo chemiškai aktinga (ultravioletinė dalis) ir iš tos aktingos dalies tiktai $^1/_{13}$ dalis krito ant 1 cm.^{2} ploto. Taigi išreikšdami veikiančią čia radiacijos energiją ergais mes turėsime:

$$\frac{470 \cdot 0,29 \cdot 42.10^6}{500 \cdot 13}.$$

Kadangi čia veikia kaimyninės violetinės ir ultravioletinės radiacijos dalys, tai tos radiacijos bangos ilgis Armstrongo vienetais 3950 arba

$$3950 \cdot 10^{-10} \cdot 10^2 = 3950 \cdot 10^{-8}. \text{ cm.}$$

Taigi dažnumas $\frac{3 \cdot 10^{10}}{3950 \cdot 10^{-8}}$ ir kvantas

$$h\nu = \frac{3 \cdot 10^{10} \cdot 6,555 \cdot 10^{-27}}{3950 \cdot 10^{-8}} = 5 \cdot 10^{-12}.$$

Vadinasi, iš viso kvantų absorbuota:

$$\frac{470 \cdot 0,29 \cdot 42 \cdot 10^6}{500 \cdot 13 \cdot 5 \cdot 10^{-12}} = 2 \cdot 10^{17}.$$

Taigi čia iš tikrųjų išeina, kad vienas absorbuotas kvantas daro reaktingą vieną antraceno molekulę.

Panašiais apskaitymais Einstein'as įrodė savo postulato tikrumą ir reakcijai:

$$2O_3+Cl_2=3O_2+Cl_2 \text{ (dezozonizacija).}$$

Einstein'o dėsnio šviesoje buvo peržiūrėtos visos kiekybiniai ištirtos fotocheminės reakcijos, ir pasirodė, kad dauguma reakcijų nesuderinamos su šituo dėsniu. Ši lentelė yra ištrauka iš fotocheminių reakcijų apžvalgos Einstein'o dėsnio šviesoje. Joje parodytas chemiškai pasikeitusių molekulių skaičius absorbavus vieną šviesos kvantą.

Reakcijos	Molekulių skaičius/hν
$3O_2=2O_3$	1 hν 20 molekulių
$2NH_3=N_2+3H_2$	4 hν 1 molekulei NH_3
Antracenas→Diantracenas	1—3 hν „ $C_{14}H_{10}$
$o\text{-}C_6H_4NO_2CHO \rightarrow C_6H_4NOCOOH$	9 hν 1 molekulę
$2O_3+Cl_2=3O_2+Cl_2$	1 molekulė
$H_2+Cl_2=2HCl$	10^6 „
$2O_3=3O_2$	100—1000 „
$CH_3COCH_3+H_2O=CH_4+CH_3COOH$	200 „
$2H_2O_2=2H_2O+O_2$	100 „
Chinino oksidacija	1—200 „
$CO+Cl_2=COCl_2$	100 „
$Br+C_7H_8=HBr+C_7H_7Br$	10^6 „

Taigi atrodo taip, kad fotocheminio ekvivalento dėsnis tik kai kuriais atsitikimais atatinka tikrenybę. Šiaip jau reikia arba daugiau kvantų kaip vienas vienos molekulės pasikeitimui, arba 1 absorbuotas kvantas sudaro daugybės molekulių chemišką atmainą. Taip, pavyzdžiui, vieno absorbuoto šviesos kvanto užtenka, kad įvyktų reakcija tarp miliono vandenilio ir chloro molekulių. Bet vis delto negalima pasakyti, kad Einstein'o mintis yra netikusi, nes galima aiškiai nurodyti Einstein'o dėsnio prasilenkimo su empiriniais daviniais priežastį.

Visų pirma reikia turėti galvoje, kad yra daugybė medžiagų, kaip, pavyzdžiui, anglis, metalai, granitas ir kitos medžiagos, kurios nesikeičia chemiškai šviesos poveiky, nepaisant to, kad tos medžiagos smarkiai absorbuoja šviesą. Antra vertus, įvairios medžiagos yra jautrios tik kai kurioms šviesos bangoms, o ki-

toms bangoms nejautrios net ir tada, kada tos bangos absorbuojamos. Be to visai negalima veikti chemišką sistemą tam tikro dažnumo bangomis. Visuomet veikiama tam tikra spektro linija, t. y. ruožu, kuris susideda iš visos eilės įvairaus dažnumo bangų, o kvantas apskaitomas pagal to ruožo maksimumą. Galop, einant kvantų teorija įvairių šviesos bangų kvantai yra skirtingi dydžiai, kaip rodo ši lentelė. (Priminsime, kad kvantas yra šviesos bangos dažnumas ν, padaugintas į Planck'o konstantą h).

Šviesos spalva	Bangos ilgis A	$h\nu$	$U=Nh\nu$
Raudona	7500 - 6500	$2{,}63—3{,}02.10^{-12}$	37.800—43.630
Oranžinė	6500—5900	$3{,}02—3{,}33.10^{-12}$	43.630—48.060
Geltona	5900—5750	$3{,}33—3{,}42.10^{-12}$	48.060 - 49.320
Žalia	5750 - 4900	$3{,}42—4{,}01.19^{-12}$	49.320 - 57.880
Mėlyna	4900 - 4550	$4{,}01—4{,}32.10^{-12}$	57.880—62.330
Violetinė	4550 - 3950	$4{,}32—4{,}97.10^{-12}$	62.330—71.800
Ultravioletinė	2000	$9{,}9.10^{-12}$	142.000

Šitoje lentelėje kvantai išreikšti ergais, o $U=Nh\nu$ yra kvantų skaičius, kuris einant Einstein'o dėsniu reikalingas vienos gram-molekulės (1 molio) chemiškai atmainai. Tai yra 1 kvantas, padaugintas į Avogadro skaičių $N=6{,}06.10^{23}$. Dydis U išreikštas lentelėje gramkalorijomis. Taigi mes matome, kad violetinės šviesos kvantas yra beveik 2 syk didesnis kaip raudonos šviesos kvantas, o ultravioletinės šviesos kvantas beveik 4 syk didesnis kaip raudonos šviesos kvantas. Šita lentelė aiškiai rodo, kad šviesos absorbcija suteikia reakcijos sistemai didelius energijos kiekius ir daro suprantamu visų pirma tą faktą, kad fotocheminėse reakcijose už vis smarkiau veikia ultravioletinė radiacija.

Kad molekulė taptų reaktinga, reikia, kad šviesos absorbcija pakeltų ją į aukštesnę energijos lygmę. Aplamai nereaktingos molekulės pasižymi mažesniu energijos turiniu kaip reaktingos, arba, kitaip sakant, yra žemesnėje energijos lygmėje. Jeigu reaguojančios sistemos molekulės visos būtų toje pačioje energijos lygmėje, tai visos jos būtų reikalingos to paties didumo kvanto, kad pakelti jas į aukštesnę energijos lygmę. Jeigu šviesos kvantas nepakankamai didelis, tai absorbavusi tokį kvantą molekulė pakils į aukštesnę energijos lygmę, bet tai nereiškia,

kad ji taps jau reaktinga. Vartojant vaizdingą kalbą, galima prilyginti molekulės reaktingą padėtį jos pakilimui iki kalno viršūnės. Aišku, kad pakelti molekulei iki kalno viršūnės, reikia daugiau energijos negu pakeliant ją žemesniu laipsniu. Taigi bet kurios molekulės reaktingumui reikalingas tam tikras kvantas. Jeigu tasai kvantas mažesnis, tai absorbavus jį molekulė pasieks kiek aukštesnę energijos lygmę, bet nesugebės dar reaguoti. Absorbuotos šviesos kvantas pasireikš tik, sakysime, molekulės temperatūros pakilimu, bet molekulės karštis toli gražu nepasieks dar to laipsnio, prie kurio ji darosi reaktinga.

Taigi, jeigu visos reaguojančio mišinio molekulės būtų toje pačioje energijos lygmėje, tai mes konstatuotumėm griežtą ribą šviesos radiacijoje, iki kurios jokio fotocheminio efekto nebūtų. Tikrenybėje tokios griežtos ribos nėra ir štai kodel. Viename cm.^{3} dujų temperatūra 20°C. ir normaliniu spaudimu mes turime 3.10^9 (tris tūkstančius trilionų) molekulių. Einant Maxwell'io dujų kinetine teorija pusiausviros temperatūra 20° atatinka vidutinei šitos daugybės molekulių kinetinei energijai. Šiaip jau greitumo ir energijos žvilgsniu reiškiasi dideli skirtumai tarp molekulių. Šitame dideliame molekulių skaičiuje yra molekulės tokio greitumo ir tokios kinetinės energijos, kuri atatinka temperatūrą 10.000°C. Kitos vėl molekulės turi temperatūrą, sakysime, 5000°C., o yra ir tokių molekulių, kurių temperatūrą —100 arba – 200°C. Tik didžioji molekulių dauguma pasižymi vidutiniškai temperatūra 20°C. Mes šitų skirtumų negalime pastebėti tik del daugybės individuumų. Bet kada dujos yra smarkiai praskiestoje būklėje, tai šituos molekulių temperatūros skirtumus galima aiškiai konstatuoti. Šiaip jau mes konstatuojame tik dujų pusiausviros temperatūrą, kuri atatinka statistiniai vidutinei daugybės molekulių energijai.

Taigi tokiame reakcijos mišinyje vienos molekulės bus žymiai arčiau nuo kalno viršūnės (nuo reaktingumo padėties) o kitos būs labai toli nuo tos viršūnės. Taigi tos pačios rūšies molekulėms reikaliugi bus įvirūs kvantai, kad suteikti joms reaktingumą, kad pakelti jas iki kalno viršūnės, nuo kurios tos molekulės galės slenkti žemyn, t. y. galės reaguoti. Tokiomis sąlygomis negali būti kalbos apie griežtą ribą tarp energijos kiekių, nuo kurių prasideda reaktingumas, ir todel tokiomis sąlygomis aplamai apskaitant vienai molekulei išeis daugiau kvantų

kaip 1, kad molekulė taptų reaktinga. Bet keldami tokio mišinio temperatūrą mes pastebėsime, kad reikalingas molekulės reaktingumui kvantų skaičius mažėja ir galop pasiekiama tokia padėtis, kada vienai molekulei aktivuoti reikia vienas kvantas. Kaip tiktai paminėtas jau mūsų anksčiau amoniako skilimas šviesos poveiky yra geras tam pavyzdys. Kaip rodo pirmutinė iš čia duotų lentelių, paprasta temperatūra kiekviena amoniako molekulė skyla tik tada, kada ji obsorbuoja 4 kvantus ultravioletinės radiacijos, o temperatūra 300° C ta pati molekulė pasitenkina tik vienu kvantu ultravioletinės radiacijos: absorbavusi šitą kvantą jį skyla. Vienu žodžiu, juo aukštesnė reakcijos mišinio temperatūra, juo mažesni bus skirtumai tarp įvairių molekulių energijos lygmių ir juo labiau toksai reakcijos mišinys atatiks Einstein'o dėsnį. Didesnis kvantų skaičius kaip 1, skaitant vienai molekulei, visuomet reiškia didelę įvairenybę energijos lygmių tarp molekulių. Pašalindami tuo ar kitu būdu šitą įvairenybę mes artinsimes prie tokios reakcijos mišinio padėties, kuriojo fotocheminė atmaina vyksta pagal Einstein'o dėsnį.

Priešingą atsitikimą, būtent tokį atsitikimą, kada pakanka vieno kvanto radiacijos, kad įvyktų chemiška atmaina daugybės molekulių, tinkamai išaiškino Bodenstein'as, pasirėmęs reakcija $H_2+Cl_2=2HCl$. Šitame mišinyje vandenilis beveik neabsorbuoja šviesos, absorbuoja šviesą tik chloras. Tirinėdamas chloro absorbcijos spektrus Frank'as Göttingen'e aiškiai įrodė, kad chloro molekulės šviešos absorbcija yra susijusi su tos molekulės disociacija. Vadinasi, absorbavusi vieną kvantą, chloro molekulė duoda du atomu, o chloro atomai yra daug reaktingesni kaip chloro molekulės. Taigi toksai chloro atomas įvesdina visą eilę reakcijų, įvesdina ištisą reakcijų grandinę, kaip rodo ši schema:

$$Cl_2+h\nu=Cl+Cl$$
$$Cl+H_2=HCl+H$$
$$H+Cl_2=HCl+Cl \text{ ir t. t.}$$

Žodžiu, Cl atomas reaguoja su vandenilio molekule, sudarydamas vieną molekulę HCl ir paliuosuodamas vieną vandenilio atomą. Bet tasai vandenilio atomas irgi yra daug energingesnis kaip vandenilio molekulė ir todel reaguoja su chloro molekule, sudarydamas HCl ir paliuosuodamas 1 Cl atomą. Tasai chloro

atomas vėl reaguoja su vandenilio molekule ir t. t. kol šitą reakcijų grandinė del tos ar kitos priežasties nebus nutraukta. Šita Bodenstein'o grandinių hypotezė paremta ir tiesioginiais Weigert'o ir Kellermann'o bandymais. Jiedu nušvietė vandenilio ir chloro mišinį kibirkšte, kurios tąsa buvo tik $1/10^8$ sekundės, o vienok jie konstatavo, remdamiesi tam tikrais požymiais, kad po šito trumpo nušvietimo chemiškas procesas mišinyje tęsėsi iki 1/20 dalies sekundės. Taigi išeina, kad čia mes turime reikalo tik su tamsia reakcija, kurią įvesdina šviesa. Ir iš tikrųjų, į vandenilio ir chloro mišinį galima įvairiais būdais įvesti atomini chlorą arba atominį vandenilį ir efektas būna tas pats kaip nušvietus mišinį. Taigi čia šviesa aktivuoja molekulę ir jau ta aktivuota molekulė sudaro tikrą perversmą reakcijos mišinyje. Vadinasi, čia nėra jokio prieštaravimo Einstein'o dėsniui. Čia vienas kvantas aktivuoja vieną molekulę, o jau šitos aktivuotos molekulės elgesis gali būti labai įvairus ir nevisuomet galima tas elgesis iš anksto numatyti. Žodžiu, visais tokiais atsitikimais, kada vienas absorbuotas kvantas yra priežastimi daugelio molekulių skaičiaus atmainos, tenka manyti, kad turima reikalo su tamsiomis reakcijomis — grandinėmis kurias įvesdina viena arba keletas aktivuotų molekulių.

Nepaisant didelio skaičiaus tariamų apsilenkimų su Einstein'o dėsniu, tasai dėsnis tinkamai nušvietė ir įnešė didelę tvarką į painią fotocheminių reakcijų sritį. Todel Einstein'o dėsnis yra šių dienų fotochemijos pagrindinis dėsnis ir visi pastarųjų laikų darbai šitoje srityje turi savo uždaviniu parodyti šito dėsnio tinkamumą jau kiekybiniai išnagrinėtoms reakcijoms, arba liečia naujus fotocheminius tyrinėjimus šito dėsnio šviesoje.

Po šitos teoretinių fotochemijos pagrindų apžvalgos apsistosime dar kiek smulkiau ties kai kuriomis fotocheminėmis reakcijomis, kurios turi didelės istorinės, teoretinės ir praktiškos reikšmės ir kurios duos mums progos arčiau susipažinti su iki šiol dar nepaliestais fotochemiško proceso ypatumais. Visų pirma kiek smulkiau panagrinėsime vandenilio ir chloro susijungimą šviesos poveiky, nes apie tą reakciją sakoma, kad nuo jos atsiradimo ji nebeišeina iš chemijos repertuaro. Dar Bunsen'as ir Roscoe, kurie pirmutiniai kiekybiniai nagrinėjo šitą reakciją, pastebėjo, kad šitos reakcijos greitumas pasiekia maksimumą tik praėjus tam tikram laikui po nušvietimo. Šitą greitumo au-

gimo periodą Bunsen'as ir Roscoe pavadino indukcijos periodu (žiūr. apie indukciją šio skyriaus 2 §) ir stengėsi šitą fenomeną išaiškinti. Bet galutinai indukcija buvo išaiškinta Chapman'o, Burgess'o ir Mac Mahon'o, kurie konstatavo, kad pašalinių medžiagų pėdsakai dujų mišinyje arba ant indo sienų yra priežastimi indukcijos fenomeno. Amoniako pėdsakai reaguojančiame mišinyje žymiai prailgina šitą indukcijos periodą. Esant nedideliems amoniako kiekiams indukcijos periodas yra proporcingas tiems kiekiams. Taip pat veikia NCl_3, NOCl, ClO_2 ir NO_2, tuo tarpu kaip Cl_2O ir NO nereiškia jokios įtakos į indukcijos periodą. Albuminai ir kiti azoto organiniai junginiai veikia taip pat kaip amoniakas. Anot Chapman'o čia dalykas yra tas, kad, nušvietus dujų mišinį, aktyvuotas chloras iš pradžios reaguoja su priemaišomis. Žodžiu, iš pradžios turi vietos chlorinacijos reakcija. Taigi tik tada, kada nusistato pusiausvira tarp priemaišų prašalinimo chlorinacijos keliu ir tų priemaišų pribuvimu į reakcijos mišinį, vandenilio ir chloro susijungimo greitumas pasiekia maksimumą. Chapman'as ir kiti tvirtina, kad rūpestingai prašalinus priemaišas ir atliekant reakciją kvarco inde, vandenilio ir chloro susijungimo reakcija vyksta normaliai, t. y. be jokio indukcijos periodo: nušviečiant gaunamas tuojau maksimalinis greitumas, kuris toliau nuosakiai mažėja kaip ir kitose normalinėse reakcijose.

Baly ir Barker'is nesutinka su Chapman'u ir tvirtina, kad visiškas priemaišų prašalinimas neprašalina indukcijos periodo, tiktai tas indukcijos periodas darosi trumpesnis. Jų nuomone, sudarytas nušvietimu HCl yra energijos išteklius del tolimesnės reakcijos tarp vandenilio ir chloro molekulių. Didėjant HCl kiekiui, reakcija darosi vis greitesnė ir greitesnė, todel kad vis daugiau ir daugiau reaguojančių molekulių įsigyja reikalingos energijos. Stacionarinė padėtis, t. y. nuolatinis greitumas pasiekiama tada, kada nusistato pusiausvira tarp energijos nuostolių del radiacijos ir del suteikimo tos energijos reaguojančioms molekulėms, iš vienos pusės, ir tarp energijos prieauglio del nušvietimo ir reakcijos iš antros pusės. Bet Weigert'as nesutinka su šita Baly ir Barker'io nuomone, tvirtindamas, kad prie tokių pat išvadų del stacionarinės padėties galima prieiti ir tada, kada yra priemaišų. Weigert'as netiki, kad Baly-Barker'io reakcijos sistema buvo visiškai liuosa nuo priemaišų.

Šiandien bendra nuomonė yra ta, kad reakcija tarp vandenilio ir chloro visais atvejais pasižymi tam tikru indukcijos periodu, tiktai tasai periodas gali būti labai trumpas, jeigu dirbti su rūpestingai išvalytomis dujomis ir indais. Tarp kitko toki išvalytą dujų mišinį galima gauti nušvietimu, kuris aktivuoja chlorą ir skatina chlorinacijos reakciją. Bet ir tokiu būdu paliuosuotas nuo priemaišų dujų mišinys reiškia indukcijos periodą, nors ir labai trumpą. Tai įrodė Weigert'as ir Kellermann'as, nušviesdami vandenilio ir chloro mišinį intensinga akimirkos elektros kibirkšte. Tiktai praėjus $^1/_{100}$ sekundės po tokio nušvietimo konstatuojama HCl susidarymas. Tai vadinama fotocheminiu poveikimu. Stebėtinas dalykas, kad tas poveikimas tęsiasi juo ilgiau, juo švaresnis dujų mišinys. Antra vertus, toksai poveikimas pasireiškia tik tada, kada nušviečiamas vandenilio ir chloro mišinys. Bodenstein'as ir Taylor'as parodė, kad nušviestas chloras ir primaišytas prie vandenilio per $^1/_{1600}$ sekundos po nušvietimo visai nereaguoja.

Anksčiau buvo manoma, kad deguonio ir aplamai oksiduojančių medžiagų, kaip HNO_3, H_2O_2, $KMnO_4$ priemaišos prailgina indukcijos periodą. Bet šiandien galutinai nustatyta, kad deguonis ir oksiduojančios medžiagos mažina reakcijos greitumą, vadinasi veikia kaip neigiami katalizatoriai, bet neturi jokios įtakos į indukcijos periodą.

Baker'is, Mellor'is ir Russel'is tvirtina, kad vandenilio ir chloro mišinys, jeigu jis yra visai sausas, nusausinamas, sakysime, laikant ilgą laiką dujų mišinį kontakte su fosforo pentoksidu, visai nereaguoja šviesos poveiky. Kadangi sausinant dujų mišinį su fosforo pentoksidu į šitą mišinį gali patekti deguonio ir kitų medžiagų pėdsakai, kurie veikia kaipo neigiami katalizatoriai ir trukdo reakciją, tai patikrinimui Baker'io ir kitų pareikštos nuomonės del sauso dujų mišinio, Tramm'as gamino visai sausus vandenilį ir chlorą smarkiai juos atšaldydamas. Nusausintas labai žemomis temperatūromis dujų mišinys pasirodė neaktingas fotochemiškai. Taigi išeina, kad vandens garų pėdsakai daro šitą mišinį fotosensitingu ir vandens molekulės veikia čionai kaip sensitizatorius (apie optiškus sensitizatorius mes kalbėsime kiek vėliau). Bet to paties Tramm'o ir kitų buvo įrodyta, kad sausas vandenilio ir chloro mišinys yra nejautrus del matomos spektro dalies ir del ilgesnių ultravioletinių bangų, tuo tar-

pu kaip trumpesnės ultravioletinės bangos sudaro reakciją tarp visai sausų vandenilio ir chloro. Taigi bangos tarp 2540 Å ir 2200 Å yra aktingos ir del visai sausų vandenilio ir chloro. Tai įrodyta Coehn'o ir Jung'o darbals.

Užsiimsime dabar šitos reakcijos kinetika. Bunsen'as ir Roscoe sekė šitos reakcijos greitumą su savo aktinometru, kuris anksčiau aprašytas. Bet, jeigu tas aparatas tinka kiekybiniams santykiams tarp šviesos intensingumo ir susidariusio HCl kiekio nustatyti, tai jis nelabai tinka tikslioms kinetinėms studijoms. Todel Bodenstein'as pavartojo manometrinį metodą šitos reakcijos kinetinėms studijoms. Reakcijos eiga šviesos poveiky buvo sekama sušaldant skystu oru susidariusį HCl ir likusį chlorą ir matuojant neišaikvoto vandenilio parcialinį spaudimą žemomis temperatūromis tam tikru manometru.

Bunzen'as ir Roscoe parodė, kad reakcijos greitumas yra proporcingas šviesos intensingumui, bet Baly ir Barker'is tvirtina, kad šita Bunzen'o ir Roscoe išvada galioja tik tada, kada vartojama neintensinga šviesa, o vartojant intesingą šviesą reakcijos greitumas didėja smarkiau kaip šviesos intensingumas.

Chapman'as ir kiti su Bunsen'o aktinometru parodė, kad esant nedidelėms vandenilio koncentracijoms reakcijos greitumas didėjant toms koncentracijoms smarkiai auga ir greitai pasiekia maksimumą.

Bodenstein'as savo metodu nustatė įtaką į reakcijos greitumą vandenilio, chloro, deguonio, HCl ir vandens garų koncentracijų. Bodenstein'o išvados yra šios:

1) Susijungimas vandenilio ir chloro šviesos įtakoje yra bimolekulinė reakcija: greitumas yra proporcingas chloro koncentracijos antrajam laipsniui. Vandenilis neturi joklos įtakos į reakcijos greitumą bent tol, kol jo primaišyta prie chloro ne mažiau kaip $^1/_4$ chloro tūrio. Esant mažesnėms vandenilio koncentracijoms reakcijos greitumas mažėja.

2) HCl neturi jokios įtakos į greitumą.

3) Vandens garai, jeigu jų parcialinis spaudimas yra ribose 0,004—2,3 milimetrų, irgi neturi jokios įtakos į reakcijos greitumą.

4) Deguonis mažina reakcijos greitumą ir taip, kad tas reakcijos greitumas yra atvirkščiai proporcingas deguonio koncentracijai.

Imant visa tai galvon, Bodenstein'as išreiškia šitos reakcijos greitumą tokia lygtimi:

$$+\frac{d\,[HCl]}{dt} = k\,\frac{J_0\,[Cl_2]^2}{[O_2]}\,.$$

Čia dydžiai skliaustuose reiškia kaip paprastai koncentracijas, o J_0 yra absorbuotos šviesos intensingumas.

Chapman'as nesutinka su Bodenstein'o formule ir tvirtina, kad vandenilio ir chloro susijungimas po įtaka šviesos yra pirmojo laipsnio reakcija, modifikuota deguonio kaipo neigiamo katalizatoriaus veikimu. Taigi Chapman'as mano, kad reakcijos greitumui išreikšti tinka ši formulė:

$$+\frac{d[2HCl]}{dt} = \frac{kJ_0\,[Cl_2]}{[O_2]}.$$

Kadangi dydis $J_0[Cl_2]$ yra proporcingas absorbuotai per laiko vienetą radiacijai, tai pagal Chapman'o formulę išeina, kad susidaręs per laiko vienetą HCl kiekis yra tiesioginiai proporcingas absorbuotai radiacijai ir atvirkščiai proporcingas deguonio koncentracijai.

Paminėti čia Bodenstein'o ir Chapman'o tyrinėjimai ir visa eilė vėlesnių darbų šitoje srityje veda prie tokių išvadų:

1) fotocheminės reakcijos greitumas elektrolitiniai paruoštuose vandenilio, chloro ir deguonio mišiniuose beveik nepareina nuo mišinio spaudimo;

2) jeign tokiuose mišiniuose vandenilio ir deguonio koncentracijos yra pastovios, tai reakcijos greitumas yra proporcingas: a) chloro koncentracijai, kada vandenilio kiekis mažas; b) tasai greitumas proporcingas chloro koncentracijai laipsnyje tarp 1 ir 2, kada vandenilio kiekis vidutiniškas; c) reakcijos greitumas proporcingas chloro koncentracijai antrame laipsnyje, kadai vandenilio kiekis sulyginti su chloro kiekiu yra didelis;

3) tokiuose mišiniuose, kuriuose chloro ir deguonio koncentracijos pasilieka pastovios, reakcijos greitumas yra proporcingas: a) vandenilio koncentracijai, kada vandenilio kiekis yra mažas; b) reakcijos greitumas avirkščiai proporcingas vandenilio, koncentracijai laipsnyje mažesniam kaip $^1/_2$, kada vandenilio ir chloro kiekiai yra vidutiniški; c) reakcijos greitumas atvirkščia

proporcingas vandenilio koncentracijai laipsnyje, mažesniam kaip 1, kada chloro kiekis mišinyje yra mažas;

4) reakcijos greitumas nepareina nuo deguonio koncentracijos tokiuose mišiniuose, kuriuose vandenilio koncentracija yra labai maža. Visokiems kitiems mišiniams reakcijos greitumas yra atvirkščiai proporcingas deguonio koncentracijai.

Be to nustatyta, kad trukdomieji deguonio ir vandenilio efektai nėra tų dujų tiesioginiai ir nepriklausomi veikimai, bet jų sujungtos akcijos vaisius.

Imant visa tai galvon mes galop gauname tokią formulę šitos fotocheminės reakcijos greitumui:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{k_1 [H_2] [Cl_2]^2}{k_3 [H_2]^{2-x} [O_2] + [Cl_2]}.$$

Kaip jau anksčiau pasakyta, šita reakcija reiškia žymų apsilenkimą su Einstein'o dėsniu. Duosime čia Bodenstein'o apskaitymus santykių tarp absorbuotų ultravioletinės radiacijos kvantų ir chemiškos atmainos kiekio (žiūr. Z. physik. Chem. **15**, 351, 1913). Viename iš Bodenstein'o bandymų buvo vartojama osramo lempa 64 watsekundų galios. Anot Leimbach'o apie 20% energijos toje lempoje virsta šilima jos laidų vielose. Vadinasi, tik 80% visos energijos leidžiama kaipo šviesos energija. Tarp kitko gulščia kryptimi lempa leidžia du kartu daugiau energijos negu ji leistu, jeigu radiacija būtų visomis kryptimis to paties didumo. Reakcijos indo nušviestas paviršius buvo 3.25 cm.^{2}, o atokumas osramo lempos nuo to paviršiaus buvo 80 cm. Taikoma atvirkščio kvadrato dėsnis. Priimdami lempos absoliutinę temperatūrą T=2000° ir prisilaikydami Wieno dėsnio del juodo kūno radiacijos, mes konstatuosime, kad tik apie 0,04% visos tos enargijos apima bangas tarp 5000 Å ir 3000 Å, kuri sritis anot Bunsen'o ir Roscoe ir yra chemiškai aktinga. Galiop chloras parcialinio spaudimo $^1/_2$ atmosf. absorbuoja apie 5% šitos chemiškai aktingos energijos. Tokiomis sąlygomis absorbuota per 1 sekundą energija yra:

$$\underbrace{64.0{,}8.2 \cdot \frac{3.22}{78000} \cdot 0{,}0004.0{,}05.10^7}_{\text{wattai}} \quad \text{ergų=apie 20}$$

ergų. Kadangi čia aktingos bangos yra tarp 5000 ir 3000 Å, tai imama vidutinė banga 4000 Å. Tos bangos kvantas yra:

$$\frac{6{,}555.10^{-27}.3.10^{10}}{4000.10^{-10}.10^{2}} = 5.10^{-12} \quad .$$

Todel kvantų ultravioletinės radiacijos per sekundą čia absorbuota $\frac{20}{5.10^{-12}} = 4.10^{12} h\nu$. Antra vertus, bandymai, atlikti su ypatingai reaktingu vandenilio ir chloro mišiniu, parodė, kad per 1 minutę išnyksta 50.10^{-5} molių chloro

arba $50.10^{-5}.6{,}06.10^{23} = 3.10^{20}$ molekulių chloro.

Taigi per 1 sekundą išnyksta

$$\frac{3.10^{20}}{60} = 0{,}5.10^{19} = 5.10^{18}.$$

Vadinasi, vienam absorbuotam kvantui tenka pakitėjusių molekulių: $\frac{5.10^{18}}{4.10^{12}} = 1{,}25.10^{6}$. Žodžiais, absorbuotas ultravioletinės radiacijos kvantas aktivuoja chloro molekulę, disociuoja ją, o jau ta disociuota chloro molekulė, kaip anksčiau parodyta, įvesdina ilgą reakcijų grandinę.

Baly ir Barker'is tvirtina, kad apsilenkimai su Einstein'o dėsniu nurodyta čia prasme darosi dar didesni, kada vartojama stipresnė šviesa, nes jie nustatė, kad esant stipresniam nušvietimui reakcijos greitumas didėja smarkiau kaip šviesos intensingumas.

Įdomu, kad chemiškos atmainos kiekis yra žymiai didesnis kaip išaikvota energija ir tais atvejais, kada susijungimas tarp H_2 ir Cl_2 sudaromas ionizuojant tą mišinį α—dalelėmis arba X spinduliais. Tai įrodė savo bandymais Taylor'as (α—dalelės) ir Le Blanc ir Vollmer'is (ionizacija X spinduliais). Ir vienu ir kitu atsitikimu vienas poris sudarytų ionų (vandenilio ir chloro ionų) sudaro ilgą reakcijų grandinę, kurioje susijungia tarp savęs 10^4 molekulių vandenilio ir chloro.

Kai del šitos reakcijos mechanizmo, tai bet kuri teorija turi išaiškinti sekančius dalykus: 1) indukcijos periodą, 2) neigiamą deguonio katalitinį efektą, 3) teigiamą vandens garų katalitinį

efektą, kada reakcija vyksta po įtaka matomos šviesos, 4) mišinio fotosensitingumą ultravioletinei radiacijai, kada reaguojančių dujų mišinys yra absoliučiai sausas, ir galop 5) apsilenkimą [illegible]nstein'o dėsniu ta prasme, kad santykis tarp pakitėjusių molekulių ir absorbuotų kvantų yra nenormaliai didelis.

Įvairių teorijų, kurios stengiasi išaiškinti nurodytus čia dalykus, yra labai daug, ir čia ne vieta visas tas teorijas atpasakoti. Su tomis teorijomis galima susipažinti iš sekančių straipsnių:

1) Thomson, Proc. Camb. Phil. Soc., **11**, 801 (1901);

2) Bodenstein, Z. Elektrochem., **22**, 58 (1916);

3) D. L, ir M. C. C. Chapman, J. Chem. Soc., **123**, 3078 (1923), ir

4) Nernst, Z. Elektrochem., **24**, 335 (1918).

Savo paprastumu ir aiškumu pasižymi Nernst'o teorija, priimta vėliau ir Bodenstein'o, kuris ją išvystė ir parodė jos sutapimą su bandymais. Šita teorija, vadinama reakcijų grandinėmis teorija, išdėstyta jau anksčiau. Jos esmė yra ta, kad absorbuotos ultravioletinės radiacijos kvantas aktivuoja chloro molekulę. Ta aktinga chloro molekulė disociuoja ir duoda energingus chloro atomus. Chloro atomas reaguoja su vandenilio molekule, duoda HCl ir atpalaiduoja vandenilio atomą. Energingas vandenilio atomas reaguoja su chloro molekule, duoda HCl ir atpalaiduoja chloro atomą ir t. t. Nernst'as termodinaminiai įrodė, kad visos tos reakcijos, išėmus pirminį aktivacijos procesą, yra susijusios su laisvos energijos mažėjimu ir todel vyksta savaimi. Vadinasi, visos tos reakcijos yra tamsios reakcijos, ne fotocheminės. Kada aktingi chloro ir vandenilio atomai del susidūrimų tarp savęs nustoja savo energijos pertekliaus, tai ir kalbamos čia reakcijų grandinės nutrūksta. Taip pat tos grandinės nutrūksta del reakcijos tarp vandenilio, chloro ir deguonio, arba del reakcijos su kitu kokiu neigiamu katalizatoriu. Iš čia tenka padaryti išvadą, kad jeigu galima būtų surišti sudarytus aktingus chloro atomus kokia nors medžiaga, vadinama akceptoriu arba priėmėju, tai negalėtų susidarvti reakcijų grandinė ir tada mes turėtumėm aiškų fotocheminio ekvivalento dėsnio veikimą. Šita išvada iš Nernst'o samprotavimų patikrinta Noddack'o bandymais Nernst'o laboratorijoje. Noddack'as parodė, kad chloro veikimas trichlorbrom-metaną šviesos poveiky visai atatinka fotocheminio ekvi-

valento dėsnį. Čia priėmėju del aktingo chloro yra anglio tetrachloridas, kuris susidaro veikiant chlorui trichlorbrom-metaną. Chloras tirpsta anglio tetrachloride.

Paminėsime čia dar Nernst'o-Bodenstein'o teorijos modifikaciją, kuri priklauso Coehn'ui ir Jung'ui. Jiedu modifikavo Nernst'o teoriją, kad išaiškinus skirtumą sauso ir drėgno mišinio iš atžvilgio į tokių mišinių jautrumą matomai ir ultravioletinei šviesai. Kaip jau mes minėjome, drėgnas dujų mišinys yra jautrus matomai šviesai. Šituo atveju Coehn'as ir Jung'as duoda tokią reakcijų schemą:

Pirminis procesas
$Cl_2+h\nu$ (mažas kvantas)$=[Cl_2]_b$ (aktivuota energinga chloro molekulė)
$[Cl_2]_b + Cl_2=Cl_2+2Cl$

Reakcijos gandinėmis
$Cl+H_2O=HCl+OH$
$OH+H_2=H_2O+H$
$H+Cl_2=HCl+Cl$

Del sauso dujų mišinio, kuris yra jautrus ultravioletinei šviesai, tiedu tyrinėtojai duoda tokią reakcijų schemą:

$Cl_2+h\nu$ (didelis kvantas)$=[Cl_2]_{b'}$
$[Cl_2]_{b'}+Cl_2=Cl_2+2Cl$
$[Cl_2]_{b'}+H_2=Cl_2+2H$
$H+Cl_2=HCl+Cl$
$2Cl=Cl_2$

Taigi šituo atveju nėra reakcijų grandinėmis ir todel nušviestas ultravioletine šviesa dujų mišinys turėtų sekti Einstein'o dėsnį. Kol kas tai neįrodyta bandymais, nors ir žadama (žiūr. Berichte, 56, 696, 1923).

Weigert'as nesutinka su Coehn'o ir Jung'o reakcijų schema drėgname mišinyje, nes jeigu taip būtų, tai reakcijose stechiometriškai dalyvautų vanduo ir todel reakcijos greitumas priklausytų nuo vandens koncentracijos. Tuo tarpu Bodenstein'o įrodyta, kad vanduo itin didelėse koncentracijos ribose neturi jokios įtakos į reakctjos greitumą (žiūr. anksčiau). Todel Weigert'as mano, kad vanduo čionai yra pirminės fotochemiškos sistemos komponenta, žodžiu, kad pirminiam procesui fotosensitingą sistemą sudaro chloras, vandenilis ir vandens garai. Taigi anot Weigert'o, tasai pirminis procesas yra ne kas kita, kaip vidujinis fotoche-

minis efektas tarp vandenilio ir chloro molekulių, kuris duoda dujų ionus:

$$H_2 + h\nu + Cl_2 = H_2^+ + Cl_2^-.$$

Šitą ionizaciją seka toki reakcija:

$$H_2^+ + Cl_2^- = HCl + H + Cl,$$

o jau toliau vandenilio ir chloro atomai yra priežastimi Nernst'o grandinių mechanizmo susidarymo.

Anot Weigert'o vandens garai kaipo sudaryti iš smarkiai poliarinių molekullų, palengvina visą šitą procesą tuom, kad sudaro adsorbcijos kompleksus su vandeniliu ir chloru ir tokiu būdu, iš vienos pusės, nusilpnina ryšius tarp vandenilio ir chloro atomų molekulėse, o iš antros pusės smarkiai priartina tas molekules vieną prie antros. Taigi tokiu būdu žymiai palengvinama reakcija tarp vandenilio ir chloro molekulių.

Bet, priimdamas vidujinį fotoelektrinį efektą, Weigert'as priverstas yra priimti, kad šviesa šiaip ar taip aktivuoja ne tik chloro molekules, bet ir vandenilio molekules. Šiaip jau vandenilis absorbuoja tiktai kraštutinę ultravioletinę spektro dalį (didelio dažnumo ultravioletines bangas). Bet kada vandenilis atsiduria labai arti nuo chloro molekulės, kuri reiškia didelį giminingumą elektronams, tai, anot Weigert'o, ir mažesnio kvanto užtenka, kad atimti nuo vandenilio vieną elektroną ir suteikti jį chlorui. Tasai kvantas bus juo mažesnis, juo arčiau bus vandenilio ir chloro molekulės viena prie kitos.

Baly ir Barker'is priima Nernst'o-Bodenstein'o teoriją, bet jie mano, kad ir susidariusios turtingos energija HCl molekulės gali suteikti savo energijos pertekliu vandenilio ir chloro molekulėms ir tokiu būdu jas aktivuoti. Bet šita Baly ir Barker'io nuomonė nesuderinama su anksčiau mūsų išdėstyta nagrinėjamos reakcijos kinetika, kuri sako, kad reakcijos greitumas nepriklauso nuo vandenilio koncentracijos itin plačiose vandenilio koncentracijos ribose (žiūr. anksčiau greitumo formules).

Galop paminėsime čia, kad yra nemaža pastangų tiesioginiais bandymais įrodyti susidarymą Nernst'o grandinių mechanizmo. Taip, Bodenstein'as, žinodamas, kad atominis vandenilis lengvai difunduoja per geležį, mėgino įvaryti vandenilį iš gele-

žies į vandenilio chloro mišinį. Bet įvarytas tokiu būdu į mišinį vandenilis jokių reakcijų tam mišiny nesudarė. Tokio rezultato galima buvo ir laukti, jeigu atsiminti Langmuir'o bandymus, išdėstytus 6 § ir liečiančius vandenilio adsorbciją metališkais paviršiais. Šitie bandymai įrodė, kad vandenilio atomai, paliuosuoti nuo metališko paviršiaus, tuojau jungiasi tarp savęs ir sudaro molekules.

Bet Marschall'ui ir Taylor'ui pasisekė įrodyti bent pirmąj etapą Nernst'o grandinių mechanizmo susidarymo. Turėdami labai praretintą vandenilį, jiedu veikia tą vandenilį aukšto įtempimo išlydžiais (25.000 voltų ir 0,12 amperų) ir paskum įleido tokį vandenilį į nušviestą chlorą. Susidarė gan žymūs HCl kiekiai. Pasilieka tik įrodyti, ar susidariusio HCl kiekis yra didesnis kaip atatinka įleistiems į chlorą vandenilio atomams. Bandymai šita prasme varomi toliau ir jeigu pasisektų įrodyti, kad HCl susidaro daug daugiau negu įleista vandenilio atomų, tai Nernst'o reakcijos mechanizmo teorija būtų paremta tiesioginiais bandymais.

Bet yra ir tokių fotocheminių reakcijų, kurios apsilenkia su Einstein'o dėsniu ta pačia prasme, kaip ir vandenilio chloro reakcija, bet kuriose negali būti kalbos apie susidarymą Nernst'o grandinių. Pavyzdžiui, metano chlorinacija ir susijungimas CO ir Cl_2. Čia vienas absorbuotas kvantas ultravioletinės radiacijos sudaro daugybę molekulių chlorinuoto metano arba fosgeno Parašę šitas dvi reakcijas:

1) $CH_4+Cl_2=CH_3Cl+HCl$, ir

2) $CO+Cl_2=COCl_2$,

mes tuojau pamatysime, kad čia nėra galimybės Nernst'o reakcijų grandinėmis susidarymui, ir todel, kad metanas ir CO ne atomai, o molekulės, tuo tarpu kaip vandenilio chloro mišinyje šviesos absorbcija atomizuoja chlorą, paskum tasai chloras, reaguodamas su vandenilio molekule, atomizuoja vandenilį ir jau toliau veikia energingi vandenilio ir chloro atomai. Taigi negalimumas pritaikinti šitoms reakcijoms grandinių mechanizmą privertė Nernst'ą ir Noddack'ą grįžti prie kinetinių pažiūrų į aktivaciją ir į reakcijos mechanizmą bent kai kuriais atsitikimais. Dalykas tas, kad reakcijos produktai, HCl molekulės ir $COCl_2$ molekulės, tuojau po susidarymo yra labai turtingos energija

molekulės arba, kitaip sakant labai „karštos“ molekulės. Susidurdamos su reaguojančiomis molekulėmis jos suteikia savo energijos dalį toms molekulėms ir tokiu būdu jas aktivuoja. Todel mes ir gauname čia produktą iš žymiai didesnio molekulių skaičiaus, kaip atatinka fotocheminio ekvivalento dėsnį. Šitą aktivaciją reaguojančių molekulių „karštomis“ reakcijos produkto molekulėmis priėmė dalinai vėliau ir Bodenstein'as ir net pritaikino ją vandenilio chloro reakcijai, kad išaiškinus jos apsilenkimą su Einstein'o dėsniu.

Mes apsistojome čia gan ilgai ties vandenilio chloro reakcija todel, kad ta reakcija yra daugeriopai ištirta įvairių tyrinėtojų įvairiomis sąlygomis ir įvairiais metodais. Be to, toje reakcijoje pasirodo visi charakteringi fotocheminio proceso ypatumai. Mes čia susipažinome su katalitiniu šviesos veikimu ir su priežastimi apsilenkimo su fotocheminiu ekvivalento dėsniu. Toliau mes susipažinome su indukcijos fenomenu, kuris yra charakteringas daugeliui fotocheminių reakcijų, ir matėme, kaip tas indukcijos fenomenas aiškinamas. Paskum mes matėme, kad vandens garų pėdsakai daro sistemą jautrią matomai šviesai. Čia vandens garai lošia optiško sensitizatoriaus vaidmenį. Apie šitą optišką sensitizaciją mums dar teks kalbėti. Galop mes susipažinome su šitos reakcijos kinetika ir su reakcijos trukdytojais arba neigiamais katalizatoriais, kaip, pavyzdžiui, deguonis, ir matėme, kaip reakcijos greitumas pareina nuo reaguojančių medžiagų ir nuo reakcijos produktų koncentracijos ir nuo trukdytojų arba inhibitorių koncentracijos. Visa tai charakteringa yra ir kitoms fotocheminėms reakcijoms ir todel jų supratimas negalimas, jeigu nesiskaityti su nurodytais čia veiksmais.

Užsiimsime dabar fotografiniu procesu, kuris turi didžiausios teoretinės ir praktiškos reikšmės. Jog šiandien nėra nė vienos mokslo srities, kur fotografija kaipo tam tikras tyrimo metodas neturėtų savo reikšmės. Ir mokslas, ir technika labai plačiai vartoja šiais laikais fotografiją tokioms problemoms spręsti, prieiti prie kurių kitais metodais negalima.

Fotografinio proceso pagrindą sudaro sidabro halidų jautrumas matomai, violetinei ir ultravioletinei šviesai. Po įtaka šviesos sidabro halidai skyla, vadinasi, sidabras redukuojasi. Taigi šita fotocheminė reakcija yra surišta su laisvos energijos padidėjimu, vadinasi, šviesos poveiky ji eina prieš

chemiško giminingumo jėgas, o patamsyje sidabras ir halogenas vėl jungiasi tarp savęs. Vadinasi, patamsyje reakcija savaimi eina laisvos energijos mažėjimo linkme.

Kad šviesos poveiky sidabro halidas skyla, galima įrodyti tokiais bandymais. Imama stiklo bonka ir ant tos bonkos dugno dedamas sluoksnis šviežiai pagaminto šiek tiek drėgno AgCl. Bonka užkišama kamščiu, per kurį prakištas stiklo stiebas. Ant to stiebo galo prilipdytas filtravimo popieris, impregnuotas kleisteriu, prie kurio buvo pridėta KJ. Nušvietus bonką saulės šviesa arba Voltos lanko šviesa per 5—10 minučių, filtravimo popierėlis darosi mėlynas, o sidabro chloridas tamsėja. Filtravimo popierėlio mėlyna spalva pareina nuo jodo, kurį išstumia iš KJ pasiliuosavęs iš AgCl chloras. Jodas su krakmolu duoda mėlyną spalvą, o tamsėjimas AgCl pareina nuo šviesos redukuoto metališko sidabro labai smulkioje formoje.

Aprašyta čia reakcija vyksta dar smarkiau, jeigu šviežiai pagamintą AgCl suspenduoti benzole. AgCl smarkiai tamsėja, nušvietus jį, jau per 1—2 minutes. Dalykas tas, kad mes čia turime reakciją, kuri šviesos poveiky eina viena kryptimi, o savaimi kita kryptimi. Vadinasi, atpalaiduotas šviesos Cl vėl dalinai jungiasi su sidabru. Bet, jeigu AgCl suspenduotas benzole, tai atpalaiduotas šviesos Cl reaguoja su benzolu (metalepsijos reakcija) ir tokiu būdu surišamas. Kai kurie chemikai pavadino chemiškais sensitizatoriais medžiagas, kurios veikia panašiai benzolui. Pavadinimas nelabai tikęs, nes čia nėra jokios sensitizacijos šviesos žvilgsniu, o yra tik chloro pašalinimas iš reakcijos sferos. Taigi tiksliau vadinti tokias medžiagas, kaip benzolas, akceptoriais arba priėmėjais.

Fotografiniame procese nevartojamas sidabro chloridas, o vartojamas sidabro bromidas, kai kada su sidabro jodido priemaišomis, vadinamos emulsijos pavidalu želatinoje (želatina turi būti rūpestingai išvalyta, kaip aprašyta pusiausviros mokslo 8 §. Ji visų pirma turi būti paliuosuota nuo visokių organinių ir neorganinių redukuojančių medžiagų).

AgBr šviesos poveiky skyla dar smarkiau kaip AgCl. Nušvietus stiklo bonkoje šviežiai pagamintą AgBr ir varant per tą bonką ora, netiktai pajusime Br kvapą, bet pastebėsime net ir jo bėrai rausvą spalvą. Fotografinės plokštelės želatina veikia čionai kaip Br akceptorius, vadinasi, vyksta želatinos brominacija.

Tokiu būdu Br surišamas ir nebegali jungtis su redukuotu šviesos sidabru. Taigi, juo ilgiau toki fotografinė plokštelė bus eksponuota šviesai, juo smarkiau ji pajuodos. Bet kai ekspozicija tęsiasi ilgai, ant tokios plokštelės ant juodo fono susidaro šviesus saulės vaizdas. Šitas fenomenas žinomas fotografams kaipo soliarizacija ir neišaiškintas iki šiol. Aišku tik vienas dalykas, kad soliarizacija yra atžagarinės reakcijos, būtent halido su redukuotu sidabru susijungimo, išdava, bet neaišku, kodel ilga ekspozicija veda prie tokios atžagarinės reakcijos.

Ekspozicija trunka paprastai labai trumpą laiką ir todėl redukuoto sidabro kiekis smulkiausių dalelių pavidale yra toks mažas, kad nėra jokios galimybės nei chemiškomis nei fizinėmis priemonėmis šitą sidabro kiekį konstatuoti. Bet už tat veikiant tokią eksponuotą plokštelę neorganinėmis ar organinėmis redukuojančiomis medžiagomis sidabro redukcija eina toliau ir sparčiai tokiose želatinuotos emulsijos vietose, kurias paveikė šviesa ekspozicijos metu. Šitos redukuojančios medžiagos vadinasi riškintojais, ir procesas, kuris seka ekspoziciją, vadinasi riškinimu.

Nuo pat fotografinio proceso išradimo buvo manoma, kad šviesos poveiky ant fotografinės plokštelės susidaro „slaptas vaizdas", o riškinimas daro šitą vaizdą matomu. Savaimi suprantama, kad riškinimo operacija turi būti daroma patamsyje arba tokioje šviesoje, sakysime raudonoje šviesoje, kuri neveikia fotografinę plokštelę. Po riškinimo eina fiksavimas natriotiosulfato tirpalu, kuris sutirpina nepakitėjusius AgBr sluoksnius ir tokiu būdu gaunamas negatyvas.

Susipažinus su Langmuir'o heterogeninės katalizės teorija, išdėstyta šio skyriaus 6 §, ir su greitėjimu įvairių chemiškų reakcijų dviejų skirtingų fazių kontakto vietoje, mums bus suprantama, kodel sidabro bromido redukcija ypatingai smarkiai pasireiškia tose vietose fotografinės plokštelės, kurias paveikia šviesa. Dalykas tas, kad tokiose vietose susidaro heterogeniškumas. Kad ir be galo maža sidabro ekspozicijos metu paliuosuota, visgi mes šviesos veikimo vietose turime kontaktą tarp dviejų skirtingų fazių, tarp kietų sidabro dalelių ir kieto AgBr, o einant Langmuir'o teorija kaip tiktai tokiose vietose ypatingai smarkiai turi pasireikšti riškintojo akcija.

Palikdami kol kas atviru klausimą, ar „slaptą vaizdą“ sudaro atominis sidabras ar koksai nors sidabro subhalidas, mes pažymėsime, kad Eggert'ui ir Noddack'ui po ilgų ir vargingų pastangų pasisekė įrodyti, kad vienas ultravioletinės radiacijos kvantas paliuosuoja kaip tik vieną sidabro atomą. Taigi Einstein'o dėsnis galioja fotografiniam procesui. Sunkumai tokio įrodymo bus suprantami, jeigu mes atsižvelgsime į tai, kad šviesos atpalaiduoti sidabro kiekiai yra labai maži, kad reikia ilgai eksponuoti želatinuotą emulsiją, kad gavus apčiuopiamus sidabro kiekius, o toksai ilgas eksponavimas veda prie komplikacijų, sakysime duoda progos atžagarinei reakcijai, arba soliarizacijai, o visa tai žymiai apsunkina kiekybinių santykių nustatymą tarp šviesos akcijos ir chemiškos akcijos. Be to labai sunku čia nustatyti absorbuotos šviesos kiekį. Dalykas tas, kad plokštelės medžiaga yra drumščia emulsija AgBr ir želatinos. Taigi krintanti ant plokštelės šviesa absorbuojama netik AgBr, bet ir želatinos. Be to, ta šviesa dar eidama per želatinos sluoksnius daugeriopai reflektuojama. Bet nepaisant visų tų sunkenybių Eggert'ui ir Noddack'ui pasisekė gauti visai aiškių rezultatų Einstein'o dėsnio prasme.

Kadangi AgBr fotografinės plokštelės absorbuoja mėlyną, violetinę, o ypač ultravioletinę šviesą, bet neabsorbuoja žalios, geltonos ir raudonos šviesos, tai žali ir rausvai bėri medžių lapai, raudonas vakarų dangus pasirodo šviesiais ant negatyvo ir tamsiais, beveik juodais ant pozityvo, kada dirbama su paprastomis plokštelėmis (vadinamomis sausomis plokštelėmis). Bet dar 1873 metais vokietis Vogel'is pastebėjo, kad mirkinant tokią paprastą fotografinę plokštelę kai kurių dažų tirpaluose, ji darosi jautri žaliai, geltonai ir raudonai spektro dalims. Taip paruošta fotografinė plokštelė vadinasi ortochromatine (žiūr. prof. V. Čepinskis, Fizikos Paskaitos, 6 skyrius, Šviesa, 15 §, 264 puslap.). Šiandien galima turėti ir panchromatines plokšteles, kurios yra jautrios netik ultravioletinei spektro daliai, bet ir infraraudonai artimiausiai nuo matomos dalies. Taigi impregnavimas fotografinės plokštelės įvairiais dažais daro šitą plokštelę jautrią beveik visam spektrui, sensibilizuoja ją. Pati plokštelė gauna rausvą išvaizdą, AgBr molekulių spalva nepasikeičia. Vadinasi AgBr molekulė ir tokioje plokštelėje absorbuoja tik mėlyną, violetinę ir ultravioletinę spektro dalį, kaip ir paprastoje

plokštelėje. Bet dažas absorbuoja kitų spektro dalių energiją ir nežinomu mums dar šiandien būdu suteikia šitą energiją AgBr molekulėms, t. y. jas aktivuoja. Šitas fenomenas žinomas fotochemijoje kaip optiška sensitizacija, ir medžiagos, sakysime dažai, kuriais pasiekiama toki optiška sensitizacija, vadinasi optiškais sensitizatoriais. Taigi šita prasme ir vandens garai vandenilio chloro mišinyje yra optiškas sensitizatorius, nes vandens garai daro vandenilio chloro mišinį jautriu matomai šviesai. Įdomus dalykas, kad patsai sensitizatorius, ar tai dažas, ar kita kokia medžiaga, absorbuodama šviesą, nesikeičia. Bet viena tokio sensitizatoriaus molekulė, kaip parodė Eggert'as ir Noddack'as, sugeba aktivuoti 30 ir daugiau AgBr molekulių.

Su šita optiška sensitizacija mes susiduriame ir kitose fotocheminėse reakcijoje. Pavyzdžiui, ultravioletinės šviesos įtakoje fosgenas skyla pagal reakciją $COCl_2 = CO + Cl_2$. Bet susidarius tam tikram chloro kiekiui tasai skylimas eina sparčiai ir matomos šviesos poveiky. Jeigu prie $COCl_2$ iš pat pradžios primaišyti biskutį chloro, tai fosgeno skylimas eina labai sparčiai matomos šviesos poveiky. Dalykas tas, kad $COCl_2$ yra skaidrus dujiškas kūnas ir absorbuoja šviesą tik kraštutinėje ultravioletinėje spektro dalyje. Tuo tarpu chloras absorbuoja žalią ir melyną spektro dalį. Taigi chloras čia veikia kaipo optiškas sensitizatorius: absorbuoja matomos šviesos dalį ir tą absorbuotą energiją suteikia fosgeno molekulėms.

Nesenai Hamburge įvyko sprogimas fosgeno bombų, paruoštų karo tikslams. Turi būt, chloras buvo tokio sprogimo kaltininkas, kuris ilgainiui ir be šviesos veikimo gali atsirasti kaipo fosgeno skylimo produktas, o jau paskum tuo ar kitu būdu aktivuotas chloras gali privesti prie tokio reakcijos inirtimo, kurį mes vadiname sprogimu.

Paminėsime čia dar, kad chloras veikia kaipo sensitizatorius šioms fotocheminėms reakcijoms matomos šviesos poveiky:

1) Ozono skilimas $2O_3 = 3O_2$
2) Vandens susidarymas $2H_2 + O_2 = 2H_2O$.
3) Sieros rūkšties anhydrido susidarymas

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3.$$

Visos čia nurodytos dujos absorbuoja šviesą tik kraštutinėje ultravioletinėje dalyje ir tik dėka chlorui darosi reaktingos įtakoje matomos spektro dalies radiacijos.

Ultravioletinės šviesos įtakoje maleinė rūkštis virsta fumarine rūkštimi. Brunner'is parodė, kad bromas veikia šitoje reakcijoje kaipo optiškas sensitazatorius, t. y. Br priemaišos daro šitą reakciją jautria matomai šviesai.

Dažnai optiškais sensitizatoriais būna urano, geležies ir aplamai daugiavalenčių metalų druskos. Pavyzdžiui, šviesos įtakoje benzojjnė rūkštis virsta salicilo rūkštimi:

$$C_6H_5COOH+O=C_6H_4(OH)COOH.$$

Sensitizatoriais šiai reakcijai būna uranil sulfatas arba geležies chloridas. Tos pačios medžiagos būna optiškais sensitizatoriais fotocheminiam vandenilio peroksido skylimui, o jodo vandenilio fotocheminei oksidacijai deguoniu sensitazatoriais buna chininas arba akridinas. Šia proga priminsime, kad ir aprašytame anksčiau Anderson'o ir Robinson'o ultravioletiniam radiometre, kuris remiasi fotochemišku rūkštimų rūkšties skilimu, vartojamas uranil sulfatas lošia optiško sensitazatoriaus vaidmenį. Dalykas tas, kad be uranil sulfato rūkštimų rūkšties tirpalas absorbuoja tik kraštutinę ultravioletinę spektro dalį, tuo tarpu kaip pridėjus uranil sulfato absorbuojama beveik visa ultravioletinė dalis.

Galop priminsime, kad bakterijoms, reiškiančioms fosforescencijos fenomeną, optiškais sensitizatoriais būna įvairios medžiagos, reiškiančios fluorescenciją, ir kad aplamai tokios medžiagos turi didelės reikšmės biologiniams bakterijų procesams.

Crįždami prie fotografinės plokštelės, turime pastebėti, kad toks plokštelės jautraus sluoksnio pati želatina lošia netik akceptoriaus vaidmenį, bet ir optiško sensitizatoriaus vaidmenį. Ta prasme želatinuota sidabro halidų emulsija yra jautri netik ultravioletinei radiacijai, bet melynai ir violetinei, kaip anksčiau pasakyta.

Kad užbaigus su fotografijos proceso charaktetistika, mums belieka dar trumpai paliesti „slapto vaizdo" teoriją. Paprastai manoma, kad redukuoto sidabro dalelės labai mažam kieky sudaro „slaptą vaizdą" ta prasme, kad tose vietose, kur yra tokios dalelės, ypatingai smarkiai vyksta sidabro halidų redukcija ryškintojais. Bet eksponuota fotografinė plokštelė nereiškia jokių metališko sidabro reakcijų, o ypač tokio eksponuoto šviesai sluoksnio elektriškas potencialas nieko bendro neturi su metališko sidabro elektrišku potencialu. Todel kai kas manė, kad

įvairios sudėties sidabro subhalidai sudaro „slaptą vaizdą“. Bet, visų pirma, niekam nepasisekė tokį sidabro subhalidą izoliuoti ir, be to, tokių sidabro halidų buvimas, lygiai kaip ir sidabro dalelių, nesuderinamas su anksčiau paminėtu soliarizacijos fenomenu.

Antra vertus, šiandien aiškiai nustatyta X-spektrografo pagalba, kad sidabro halidų molekulės želatinos emulsijoje sudaro įvairaus didumo dalelių grupes taisyklingos formos kristalų pavidalu. Net ir mažiausios dalelės konstatuotos tokioje emulsijoje yra taisyklingos formos mikrokristalai. Dažnai tokie kristališki agregatai yra plokščios formos, kurių storumas sudaro tik nuo $^1/_2$ iki $^1/_{14}$ dalies jų ilgio. Tokios mažučių kristalų grupės veikia kaip atskiri kristalai.

Galop, kalbant apie „slapto vaizdo“ susidarymą reikia atsižvelgti ir į senai žinomą sidabro halidų emulsijų želatinoje brendimo fenomeną ta prasme, kad tokios emulsijos jautrumas šviesai pasiekia maksimumą tik per tam tikrą laiką nuo jos pagaminimo. Vadinasi, tokioje emulsijoje savaime vyksta kokios tai reakcijos, kurios didina sistemos heterogeniškumą.

Paprastai mažučių kristalų grupės arba emulsijos grūdeliai toje pačioje emulsijoje būna įvairaus didumo. Kai kuriais atsitikimais buvo konstatuota, kad emulsijos su didesniais grūdeliais yra greitesnės ta prasme, kad pakanka labai trumpos ekspozicijos, sudarančios sekundos dalį, kad susidarytų „slaptas vaizdas“. Bet Svedberg'as parodė, kad sidabro bromido emulsijos, sudarytos to paties didumo grūdeliais, reiškia nevienodą jautrumą šviesai. To paties Svedberg'o tyrinėjimais nustatyta, kad pagrindinės reikšmės fotografijos procesui turi ne patys grūdeliai, bet tik tam tikros tų grūdelių vietos, nuo kurių prasideda riškinimas. Šitos vietos arba šitie taškai tapo pavadinti fotocheminės akcijos centrais. Sensitometrinė emulsijos charakteristika visų pirma yra susijusi su šitų akcijos centrų prigimtimi.

Del šitų centrų lokalizacijos ir jų padalinimo Toy, sutraukdamas visus žinomus faktus, prieina tokių išvadų: 1) akcijos centrai padalinti tarp grūdelių visai pripuolamai pagal tikimybės dėsnį; 2) vidutiniškai tie centrai yra vienodai padalinti ant paviršiaus, jeigu grūdeliai yra sferinės formos, ir koncentruojasi ant grūdelių kampų, jeigu jie yra plokščios formos.

Toy duoda pakankamai argumentų tam, kad tik tos emulsijos grūdelių vietos, kuriose šviesos įtakoj įvyko atmaina, yra riškinimo centrais (vadinasi nuo tų vietų prasideda riškinimo procesas) ir todel Toy mano, kad šitie centrai tikrai atvaizduoja „slapto vaizdo" pasidalinimą.

Bet del to, kaip susidaro tokie akcijos centrai, yra įvairių nuomonių, ir ginčai šiuo klausimu nėra dar ir šiandien užbaigti. Visos tos įvairios nuomonės, anot Toy, galima suvesti į tris:

1) akcijos centrus homogeniniuose grūdeliuose sudaro šviesa tose grūdelio vietose, kurias ji veikia kvantais.

2) akcijos centrai yra jau emulsijoje prieš veikiant šviesai kaipo tam tikra chemiška medžiaga, kuri susidaro bręstant emulsijai. Šviesa, krisdama vienodai ant visų emulsijos grūdelių, veikia kaip tiktai tokius grūdelius ir tas grūdelių vietas, kur randasi minėta specifiška chemiška medžiaga, ir tokiu būdu tos vietos šviesos veikimu tampa riškinimo reakcijos centrais.

Toy įrodo, kad priimant šviesos veikimą kvantais, reikia pripažinti ir akcijos centrų preegzistenciją, nes priėmus, kad šviesa sudaro tokius centrus, būtų nesuprantama topografinis tokių centrų pasidalinimas. Priešingai, jeigu centrai būtų sudaromi šviesos veikimu, tai jie būtų vienodai padalinti ant plokščių grūdelių, o nebūtų sukoncentruoti ant jų kampų.

O prileidžiant centrų preegzistenciją emulsijoje, jos grūdelių jautrumas šviesai priseina aiškinti specifine chemiška medžiaga, kuri randasi sidabro bromide. Pastarųjų laikų Clark'o tyrinėjimai suteikia stiprią paramą šitai nuomonei. Dalykas tas, kad jeigu halidų grūdelių jautrumas šviesai pareina nuo labai mažų kiekių specifinės chemiškos medžiagos tuose grūdeliuose, tai šitos medžiagos prašalinimas turėtų padaryti tuos grūdelius absoliučiai nejautriais šviesai. Antra vertus, jeigu grūdedelių jautrumas šviesai dalinai pareina nuo specifinės chemiškos medžiagos tuose grūdeliuose ir dalinai nuo paties sidabro bromido tų grūdelių, tai, prašalinant šitą specifinę medžiagą, galima būtų pagaminti tam tikro minimumo greitumo plokštelę, kuris (greitumas) būtų charakteringas grynam sidabro bromidui. Clark'as savo bandymais parodė, kad plokštelės jautrumą šviesai galima smarkiai sumažinti. Be to, Clark'as parodė, kad veikiant plokštelę natrio arsenitu, galima joje sudaryti centrus taip pat, kaip ir veikiant radiacija. Kadangi tarp natrio ar-

senito ir sidabro bromido jokios chemiškos interakcijos nėra, tai pasilieka tik padaryti išvadą, kad sidabro bromidas nėra ta medžiaga, iš kurios sudaryti fotografinės plokštelės akcijos centrai. Vadinasi, sidabro halidų emulsijos šviesai jautrumą belieka aiškinti tik labai mažais kiekiais specifinės chemiškos medžiagos emulsijos grūdeliuose. Bet ta medžiaga iki šiol neizoliuota.

Užbaigsime slapto fotografinio vaizdo problemos apibudinimą šiais Bancroft'o žodžiais:

„Kadangi esant trumpai ekspozicijai chemiška sidabro bromido atmaina yra labai maža, tai visuomet buvo labai populiari nuomonė, kad „slaptas vaizdas" yra fizinė arba alotropinė sidabro bromido modifikacija. Vieni manė, kad tai yra polimerizacija, kiti kad depolimerizacija, kiti vėl, kad tai yra mechaniška dezintegracija, ir galop buvo ir tokių, kurie manė, kad šviesos veikimu sidabro bromido kristaluose sudaromas tik tam tikras mechaniškas įtempimas. Visos šitos nuomonės, lygiai kaip ir Tugolesov'o nuomonė, kad „slaptas vaizdas" yra oksidacijos produktas, sugriaunamos tuo paprastu faktu, kad visus „slapto vaizdo" fenomenus galima pastebėti ir be šviesos veikimo, o tik įmerkiant fotografinę plokštelę į silpnai redukuojančios medžiagos tirpalą, sakysime į natrio arsenito tirpalą. Tai yra įrodymas, kad „slaptas vaizdas" yra koks tai sidabro bromido redukcijos produktas. Tai negali būti koks nors subhalidas, nes niekam nepasisekė izoliuoti toksai subhalidas arba įrodyti tam tikromis reakcijomis tokio subhalido buvimą arba pratęsta ekspozicija šviesai gauti gryną subhalidą. Galop toki subhalido hypotezė nesuderinama su soliarizacijos faktu. Už vis greičiau „slaptas vaizdas" pareina nuo redukuoto sidabro, absorbuoto sidabro bromidu, nes toksai preparatas galima pagaminti. Be to, toksai preparatas elgiasi kaip fazė, kurios sudėtis tolydiniai keičiasi. Prileisdami tokią fazę mes suprasime visas „slapto vaizdo" chemiškas reakcijas ir galėsime išaiškinti soliarizacijos fenomeną. Cary Lea buvo pirmutinis, kuris aiškino „slapto vaizdo" susidarymą adsorbcija. Tai buvo 1887 metais, bet tuomet dar nebuvo pakankamai davinių šitai hypotezei paremti." *)

*) „Slapto vaizdo teorija" čia mano išdėstyta pagal straipsnius „Latent mage", Transactions of the Faraday Society, 19, 241 ir toliau (1923). Straipsniai Toy, Bancroft'o ir kitų.

Pagrindinės reikšmės gyvybės apsireiškimams ant žemės turi tas fotocheminis procesas, kuris aplamai vadinasi asimiliacija. Saulės spindulių įtakoje iš anglio rūkšties ir vandens augalų lapuose ir aplamai augalų žaliose dalyse susidaro įvairūs karbohydratai bendros formulės: $C_n(H_2O)_m$, kaip įvairūs cukrai, krakmolas, celuloza, ligninas (medžio medžiaga). Be to, iš įvairių druskų, kurios patenka į augalus iš dirvos, daugiausia azoto ir fosforo junginių, ir iš karbohydratų susidaro komplikuoti organiniai azoto junginiai, kaip įvairūs alkaloidai, iš vienos pusės, ir proteinai, iš kitos pusės. Taigi šviesos poveiky augaluose vyksta sintezė iš paprasčiausių mineralinių medžiagų labai komplikuotų padarų, be kurių gyvulių ir žmogaus gyvenimas yra neįmanomas. Šita prasme tik augalai yra tų medžiagų kūrėjai, be kurių negali būti gyvybės apsireiškimų, o gyvuliai, naudodamiesi šitomis medžiagomis savo biologinio proceso reikalams, lošia tik parazitų vaidmenį. Žodžiu, mes priklausome nuo augalų augimo del maisto, drabužių, įvairios statybos medžiagos ir del energijos ištekliaus.

Gyvulių ir žmogaus biologinis procesas aikvoja atmosferos deguonį ir išmeta į atmosferą CO_2, o augalai kvėpuoja šituo CO_2 ir grąžina atmosferai deguonį, taip kad tarp augalų ir gyvulių veikimo šita prasme reiškiasi tam tikra pusiausvira ir kaipo tos pusiausviros išdava tam tikras gan pastovus deguonio kiekis atmosferoje.

Iš CO_2 ir H_2O tik šviesos įtakoje augaluose susidaro karbohydratai ir atsipalaiduoja deguonis. Būtina tokio fotocheminio proceso sąlyga yra buvimas augaluose žalios medžiagos, vadinamos chlorofilu, ir dar kai kurių kitų medžiagų, turinčių mažesnės reikšmės. Dalykas tas, kad CO_2 ir H_2O labai maža neabsorbuoja ultravioletinių spindulių, nes tai yra skaidrios bespalvės medžiagos. Taigi chlorofilas, kuris absorbuoja ypatingai raudoną ir geltoną spektro dalis ir dalinai žalią ir mėlyną, lošia čia optiško sensitizatoriaus vaidmenį, nes fotosintezis augaluose vyksta visų pirma raudonos ir geltonos šviesos įtakoje ir dalinai žalios ir mėlynos įtakoje. Patamsyje gi augalai kvėpuoja kaip ir gyvuliai: aikvoja deguonį ir paliuosuoja CO_2.

Bet chlorofilą, komplikuotos sudėties organinį dažą, galima alkoholiu ekstraguoti iš žalių augalų lapų. Jeigu mes prisotinsime vandenį CO_2 ir suspenduosime tokiame CO_2 tirpale ekstra-

guotą chlorofilą, tai šviesos poveiky nebus asimiliacijos proceso*). Taigi be chlorofilo šitam procesui dar būtinai reikalingos gyvo augalo sąlygos. Žodžiu, asimiliacijos procesas vyksta tiktai gyvose augalų celėse.

Garsus vokiečių chemikas Willstätter'is duoda tokią asimiliacijos proceso schemą:

1) absorbuotos šviesos įtakoje anglio rūkšties hydratas HOCOOH tautomerizuojasi (atomai molekulėje persigrupuoja) ir duoda formaldehido (skruzdžių aldehido) peroksidą:

$$HOCOOH=[HCOH]O_2;$$

2) toliau šitas formaldehido peroksidas skyla ir duoda formaldehydą, kuris yra paprasčiausis karbohydratas (žiūr. viršuj duotą karbohydrato bendrą formulę), ir deguonį:

$$[HCOH]O_2=HCOH+O_2;$$

3) galop šitas formaldehidas šviesos įtakoje polimerizuojasi ir duoda cukrų ($6HCOH=C_6H_{12}O_6$), arba jungiasi su azoto druskomis ir kitais azoto junginiais ir duoda komplikuotus azoto organinius junginius. Antra vertus, hydrolizės ir polimerizacijos procesais iš cukrų susidaro krakmolas ir celulozė.

Negalima tvirtinti, kad šita Willstätter'io schema būtų paremta visapusiais bandymais. Bet mes tuojau susipažinsime su kai kuriais bandymais, kurie atatinka šitą schemą.

Garsus fizikas Warburg'as ištyrė aprašyto čia asimiliacijos proceso energetiką ir tiksliais spektrofotometriniais matavimais kartu su analytiniais bandymais įrodė, kad vienai molekulei atpalaiduoto deguonio visuomet atatinka keturi absorbuoti radiacijos kvantai, vistiek ar raudonos, ar geltonos, ar žalios, ar mėlynos radiacijos. Taigi mes čia turime irgi apsilenkimą su Einsteino dėsniu, bet tasai apsilenkimas čionai neišaiškintas.

Šitie absorbuoti raudonos radiacijos keturi kvantai yra lygūs 685 kalorijoms, skaitant 1 gramol. krakmolo. Vadinasi, asimiliacijos procesas yra susijęs su energijos padidėjimu 685 kalorijos per gr. mol.

Asimiliacijos procesas pasiekia maksimum greitumą, kada jis vyksta geltonai žalios spektro dalies įtakoje. Temperatūrinis greitumo koeficientas yra itin didelis, būtent lygus 1,6. Taigi

*) Asimiliacijos procesas paprastai vadinasi fotosintezis.

šita prasme asimiliacijos procesas žymiai skiriasi nuo daugumos fotocheminių procesų.

Galop pažymėsime, kad degindami krakmolą arba celulozę mes gauname šilimos pavidalu apie 70% tos energijos, kuri buvo sutaupyta arba absorbuota raudonos radiacijos pavidalu. Taigi gamta daug efektingiau naudojasi šviesa savo operacijose (asimiliacijos procese) už žmogų, nes fotosinteze laboratorijoje toli gražu nesiekia tokio naudingumo koeficiento. Tai tiek del asimiliacijos proceso augaluose.

Jau nuo senų laikų buvo daroma daug pastangų dirbtinu būdu laboratorijoje pagaminti karbohydratus iš paprastesnių medžiagų. Dėka pastangoms ir darbams Butlerov'o, Berthelot'o, o ypač garsaus Berlino chemiko Emil'io Fischer'io karbohydratų sintezis yra realizuotas, bet chemišku būdu pagaminti karbohydratai savo savybėmis skiriasi nuo tų karbohydratų, kuriuos gamina augalai. Pastaraisiais laikais daroma daug pastangų atkartoti karbohydratų fotosintezę, vadinasi, eiti tais keliais, kuriais eina pati gamta. Šitoje srityje ypatingai pasižymėjo savo darbais anglų fiziko-chemikas Baly *) ir jo bendradarbiai Heilbron'as ir Hudson'as. Jie visų pirma konstatavo, kad be sensitizatoriaus anglio rūkšties tirpalas smarkiai absorbuoja ultravioletines bangas λ=2000 Å ir kad tokiomis sąlygomis susidaro gan žymūs formaldehydo kiekiai, bet visai nesusidaro redukuojančių cukrų (savaime suprantama, kad visi panašūs bandymai reikia daryti kvarco induose, nes kvarcas praleidžia ultravioletinę radiaciją). Bet susidaręs formaldehydas absorbuoja ultravioletines bangas λ=2900 Å, aktivuojasi tokiu būdu ir todel polimerizuojasi ir duoda redukuojančius cukrus (redukuojančiais cukrais vadinasi tokie cukrai, kurie iš Fehling'o tirpalo atstato raudoną vario suboksidą).

Aprašytu čia būdu vyksta fotosintezė be sensitizatorių. Baly ir jo bendradarbiai parodė, kad sensitizatoriais čia būna dažniausia žaliai nudažytos, kaip ir chlorofilas, bazinės medžiagos, kaip koloidiniai nikelio, urano ir geležies hydroksidai, o ypač nikelio karbonatas, pagamintas tam tikru elektrolitiniu būdu. Kada anglio rūkšties tirpale suspenduotos tokios medžiagos, tai tasai tirpalas tada yra jautrus matomai spektro daliai ir fotosintezė vyksta panašiai kaip augaluose.

*) Journal Chem. Soc. **119**, 1025 (1921).

Jeigu vieton anglio rūkšties tirpalo paimti koncentruotą kalio bikarbonato tirpalą ($KHCO_3$) ir nušviesti jį gyvsidabrio lempa, kuri duoda daug ultravioletinės radiacijos ir dalinai žalios radiacijos, tai irgi susidaro žymūs kiekiai formaldehido, bet redukuojančių cukrų negalima konstatuoti. Pridėjus gi prie kalio karbonato tirpalo tyro formaldehido, po kelių valandų nušvietimo gyvsidabrio lempa susidaro žymūs redukuojančių cukrų kiekiai. Taigi iš šitų bandymų galima padaryti tik vieną išvadą, būtent, kad pirmas asimiliacijos proceso etapas yra formaldehido susidarymas, o jau paskum aktivuotas formaldehidas reaguoja su kitomis formaldehido molekulėmis arba aplamai su kitomis medžiagomis. Šita bandymų išvada jau senai buvo numatyta garsaus organiko chemiko Baeyer'io.

Baly *) ir jo bendradarbiai nepasitenkino formaldehido fotosintezės tyrinėjimais ir išplėtė savo tyrinejimus, stengdamiesi išaiškinti, kaip susidaro azoto organiniai junginiai. Savo bandymuose jie išeina iš botaniko Schimper'io pastebėjimo, kad patamsyje medžių ir kitų augalų lapuose galima konstatuoti nitritus, bet šviesoje ir esant chlorofilui tie nitritai išnyksta. Taip pat jie remiasi Baudisch'o darbais, kuris parodė, kad nušvietus KNO_2 tirpalą vandeny, prie kurio pridėta metilalkoholio, susidaro formhydroksaminės rūkšties kalio druska pagal reakciją:

$$H_3C{-}OH + O{=}N{-}OK \rightleftharpoons H{-}\underset{\underset{N{-}OK}{\|}}{C}{-}OH + H_2O$$

Formhydroksaminės rūkšties druska

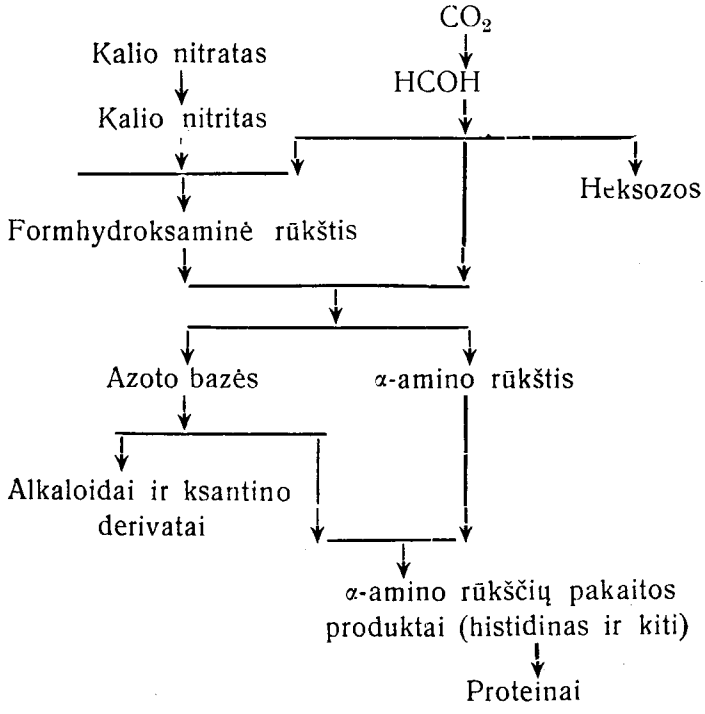
Išeidami iš šitų bandymų Baly ir jo bendradarbiai konstatuoja, kad ultravioletinės bangos $\lambda = 2900$ Å aktivuoja formaldehidą ir aktivuotas tokiu būdu formaldehidas reaguoja su kalio nitritu ir duoda formhydroksaminės rūkšties druską, iš kurios susidaro pati rūkštis.

Formhydroksaminė rūkštis reaguoja toliau su kitomis aktivuotomis formaldehido molekulėmis ir duoda didelę įvairenybę komplikuotų azoto junginių, kurie randasi augaluose. Taigi, anot Baly, formhydroksaminė rūkštis yra pirmas etapas azoto junginių susidarymo augaluose.

*) Journal Chem. Soc., **121**, 1078 (1922).

Baly ir jo bendradarbiai tvirtina, kad jiems pasisekė įrodyti susidarymą tokiu būdu α-amino rūkščių, gauti tokiu būdu histidiną, kuris yra pakaitos produktas α-amino rūkšties ir galop izoliuoti kristališką bazinį alkaloidą, identišką su glyoksalinu.

Remdamiesi savo tyrinėjimais Baly ir jo bendradarbiai duoda tokią schemą kompleksinių azoto jūginių fotosintezės augaluose:



Baly ir jo bendradarbiai dirbo su ultravioletine šviesa, bet gauti jų produktai kiek vėliau tapo pagaminti Indijoje Dhar'o ir Sanyal'o atogrąžos saulės šviesos poveiky. Atkartosime čia išvadas iš Baly darbų jo paties žodžiais:

„Aktivuoto formaldehido ir formhydroksaminės rūkšties interakcija eina dviem pagrindiniais takais, būtent sudaro amino rūkštis ir įvairias azoto bazes. Šitos azoto bazės yra įvairių tipų būtent pirolas, piridinas ir glyoksalinas, kurie tolimesne kondensacija su aktivuotu formaldehidu duoda indolą, chinoliną, izo-

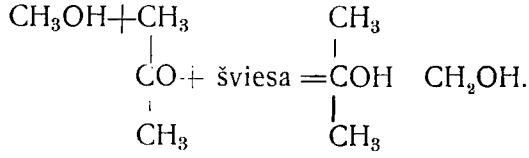
chinoliną ir ksantino derivatus. Kai kuriais atsitikimais šitos bazės kondensuojasi su amino rūkštimis ir duoda tokius amino rūkšties pakaitos produktus, kaip histidinas, triptofanas ir kiti. Azoto bazių perteklius kondensuojasi toliau ir duoda alkaloidus arba reaguoja su amino rūkščių pakaitos produktais ir duoda proteinus. Nepaprastas visų tokių reakcijų lengvumas pareina nuo to pagrindinio fakto, kad įvairūs junginiai, kurie dalyvauja minėtose čia reakcijose, susidaro labai reaktingose fazėse, kurios yra panašios fotosintetiškai susidariusio formaldehido labai reaktingai fazei. Šitas padidintas reaktingumas ir daro galimomis tokias kondensacijas, kurias kitomis sąlygomis negalima realizuoti laboratorijoje. Senai jau žinoma, kad tokios reakcijos vyksta gyvų augalų celėse, o mūsų bandymai rodo, kad raktas šitos problemos supratimui yra smarkiai padidintas šviežiai susidariusių molekulių reaktingumas. Taigi azoto junginių augaluose sintezė nėra fotosintezė išėmus tiktai aktivuoto formaldehido chlorofilo įtakoje susidarymą, Įvairios amino rūkštys, proteinai, alkaloidai ir kiti yra naturalūs ir neišvengiami formaldehido fotosintezės rezultatai kalio nitrito akyvaizdoje".

Žodžiu, šviesos įtakoje susidaro formaldehidas ir tasai formaldehidas aktivuojasi. Tai yra pirmas asimiliacijos etapas, o jau visos kitos reakcijos yra tamsios reakcijos ir vyksta savaime laisvos energijos mažėjimo kryptimi.

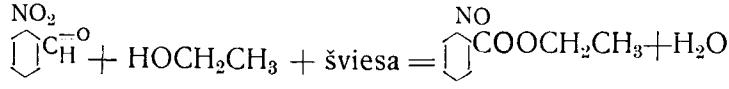
Del išdėstytos čia Baly schemos yra dar abejonių visų pirma todel, kad kitiems tyrinėtojams nepasisekė, tikrinant Baly bandymus, gauti tokius pat rezultatus, kokius gavo Baly. Bet tas liečia tik kai kuriuos Baly nurodytus faktus. Pavyzdžiui, Baly tvirtina, kad ultravioletinės radiacijos įtakoje kalio bikarbonato tirpaluose susidaro formaldehidas, ir mano, kad formaldehidas čia susidaro iš anglio rūkšties hydrato nurodytu jau anksčiau būdu. Kiti tyrinėtojai mano, kad čia formaldehido išteklium yra pats kalio bikarbonatas. Bet šiaip jau reikia pripažinti, kad Baly schema yra vienintelė suderinama su žinomais mums faktais. Nauji faktai gali tik ją modifikuoti.

Paminėsime čia dar, kad fotosintezė šiandien jau plačiai vartojama organinėje chemijoje. Pirmąjį taką šitoje srityje praskynė savo darbais Ciamicianas. Tai yra daugiausia oksidacijos-redukcijos reakcijos, realizuojamos su šviesos pagalba, pavyzdžiui alkoholių oksidacija šviesos poveiky. Čia šviesa veikia

kaipo katalizatorius. Tokios pat rūšies yra ir reakcija tarp metilalkoholio ir acetono šviesos poveiky. Gaunama izobutilenglykolis:



Aišku, kad šioje reakcijoje viena medžiaga oksiduojasi, o kita redukuojasi. Tokios pat rūšies yra ir reakcija tarp orto-nitrobenzaldehido ir alkoholio šviesos poveiky. Gaunama orto-nitrozo benzoinės rūkšties etiloesteris:



Šiandien daromi jau net mėginimai pagaminti fotosintezės keliu kai kuriuos vitaminus, kurie taip svarbūs kaipo gyvulių organizmo fiziologinio proceso reguliatoriai.

Kalbėdami apie įvairius fotocheminių reakcijų tipus, mes jau šito § pradžioje minėjome ir apie tokias reakcijas, kurios šviesos poveiky eina prieš chemiško gimiringumo jėgas. Tai reiškia, kad šviesa gali pakeisti pusiausviros padėtį, atsiektą sulig termodinamikos reikalavimais, kitaip sakant, šviesa gali pakeisti (sudaryti perstumą) tamsios reakcijos pusiausviros padėtį. Tada kalbama apie sistemos fotostacionarinę padėtį. Termodinamika reikalauja, kad sudaryta šviesos pusiausviros perstuma neprieštarautų pirmajam termodinamikos dėsniui. Vadinasi, tokia perstuma gali būti tik tokia linkme, kad Perpetuum Mobile pirmosios rūšies nebūtų realizuojamas. Tai reiškia, kad jeigu šviesos poveiky sistemos laisva energija didėja, tai tos laisvos energijos padidėjimas turi būti lygus absorbuotai šviesos energijai. Nagrinėdami fotostacionarinę padėtį kaipo skirtingą nuo terminės pusiausviros padėties, mes susiduriame su dviem atsitikimais: 1) kada šviesa turi įtakos į tiesioginę ir į priešingą reakciją, ir 2) kada šviesa turi įtakos tik į reakciją viena kryptimi. Ir vienu, ir kitu atsitikimu fotostacionarinė padėtis pareina nuo reaguojančių medžiagų koncentracijos, nuo temperatūros, nuo

intensingumo ir dažnumo veikiančios šviesos ir galop nuo reakcijų greitumo viena ir kita kryptimi.

Antrasis iš paminėtų čia atsitikimų nuodugniai ištirtas Luther'io ir Weigerth'o ir liečia antraceno polimerizaciją šviesos įtakoje. Patamsyje, kaip mes jau žinome, diantracenas spontaniškai disociuoja, vadinasi, diantraceno disociacija vyksta ir šviesoj ir todel, veikiant šviesai, mes turime abidvi reakcijas: antraceno polimerizaciją ir diantraceno depolimerizaciją, ir todel, kada greitumai šitų priešingų reakcijų išsilygina, gauname savotišką pusiausviros padėtį. Šita savotiška pusiausviros padėtis ir yra fotostacionarinė padėtis. Mes jau anksčiau matėme, kad visų pirma, pasirėmęs šita reakcija, Einstein'as paskelbė fotocheminio ekvivalento dėsnį ir todel parašysime šitą reakciją taip:

$$2C_{14}H_{10} + 2h\nu \rightleftarrows C_{28}H_{20}.$$

Šita reakcija, kaip jau žinome, yra jautri ultravioletinei radiacijai. Įdomus dalykas, kad diantraceno disociacija patamsyje yra pirmojo laipsnio reakcija su itin aukštu temperatūriniu koeficientu, būtent 2,8, tuo tarpu kai šviesos reakcija (antraceno polimerizacija) yra nulinio laipsnio reakcija ir pasižymi charakteringu fotocheminėms reakcijoms mažu temperatūriniu koeficientu, būtent 1,1. Savaime suprantama, kad tirpintuvas, kuriame ištirpintas antracenas, turi įtakos ir į reakcijos greitumą ir pusiausviros padėtį. Tirpintuvais antracenui dažniausia vartojami fenetolas

$$(C_6H_5O \cdot C_2H_5),$$ anizolas $$(C_6H_5O \cdot CH_3)$$

ir ksilolas $$(C_6H_3(OH)(CH_3)_2).$$

Kadangi, kaip jau pasakyta, šviesoje mes čia turime dvi reakcijas priešingomis kryptimis, būtent: polimerizaciją šviesos įtakoje ir spontaninę depolimerizaciją, tai šitos fotocheminės reakcijos greitumą mes galime išreikšti tokia formule:

$$\frac{dx}{dt} = k_l J_a - k_d x.$$

Čia x reiškia diantraceno kiekį, susidariusį laiku t (arba antraceno kiekį, apsivertusį laiku t), k_l yra šviesos reakcijos greitumo konstanta ir k_d yra tamsios reakcijos greitumo konstanta, o J_a yra absorbuota šviesa. Taigi esant pusiausvirai $\frac{dx}{dt} = 0$ ir

todel $k_l J_a = k_d x$, iš kur eina: $x = J_a \frac{k_l}{k_d}$. Kadangi santykis $\frac{k}{k_d}$ pareina nuo temperatūros, tai aišku, kad ir diantraceno išėjimas, veikiant šviesai, pareina nuo temperatūros, kuria varoma fotocheminė reakcija. Iš viršuj duotų šviesios ir tamsios reakcijos greitumo konstantų išeina, kad pakilus temperatūrai 10^0 diantraceno pusiausviros koncentracija sumažės proporcijoje $\frac{1,1}{2,8} = 0,4$. Šita išvada patvirtinta bandymais.

Kai dėl paties polimerizacijos reakcijos mechanizmo, tai mes gauname nurodymų iš šių faktų. Antraceno tirpalas fenetole rodo du absorbcijos bruožu mėlynai violetinėje spektro dalyje, atatinkančius bangoms 4450 Å ir 4750 Å (vidutiniškai $\lambda = 4600$ Å) ir dar vieną absorbcijos bruožą infraraudonoje spektro dalyje, kuris atatinka bangą 1,8 mikronų. Bangą $\lambda = 4600$ atatinka absorbuota energija per gr. mol. 61.000 kalorijų. Sekančiame § mes susipažinsime su įdomiu santykiu tarp ultravioletinės ir infraraudonos absorbcijos, kuris sako, kad jeigu ultravioletinėje dalyje absorbuojama banga 4600 Å, tai infraraudonoje dalyje turi būti absorbcijos bruožas, kuris atatinka dvigubą bangą, būtent bangą 9200 Å, o faktinai, kaip jau pasakyta, infraraudonoje dalyje absorbuojama banga 1,8 mikronų = = 18.000 Å. Taigi aišku, kad ne dvi molekulės antraceno aktivuojasi šviesos poveiky, o tik viena ir, vadinasi, reakcijos mechanizmas yra toks: absorbuota šviesa aktivuoja vieną antraceno molekulę ir ta aktivuota molekulė jungiasi su neaktivuota antraceno molekule.

Kadangi diantraceno koncentracija didėja, kylant temperatūrai, tai diantracenas susidaro absorbuodamas apie 20.000 kalorijų per gr. mol. Kalbėdami apie temperatūros įtaką į reakcijos greitumą 3 §, mes jau palietėme kritiškos energijos klausimą, t. y. molekulės vidaus energiją tokio didumo, prie kurio molekulė darosi chemiškai aktinga. Tos energijos perteklius sulyginti su normaline molekulės energija vadinasi kritiniu energijos inkrementu. Pasiremdami duotais čia daviniais mes galime šitą kritinį energijos inkrementą apskaityti, būtent:

$$E_{C_{28}H_{20}} = E_{C_{14}H_{10}} - 20000 = 61000 - 20000 = 41000.$$

Pasirėmę vant Hoff'o izochora, kaip parodyta 3 §, iš greitumo konstantos temperatūrinio koeficiento 2,8 mes galime apskaityti šitą kritinį energijos inkrementą. Gausime 39200. Vadinasi, vienas ir kitas šito inkremento apskaitymo būdas duoda pusėtinai sutampančius dydžius. Aritmetinis vidutinis dydis bus 40000 kalorijų. Rašome:

$$Nh\nu = 40000 \cdot 4{,}2 \cdot 10^{7}. \quad \text{Iš čia } \nu = \frac{40000 \cdot 4{,}2 \cdot 10^{7}}{6.10^{23} \cdot 6{,}55.10^{-27}}.$$

ir atsižvelgdami į tai, kad $\lambda\nu = C = 3.10^{10}$, gauname:

$$\lambda = \frac{3 \cdot 10^{10} \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}55 \cdot 10^{-27}}{40000 \cdot 4{,}2 \cdot 10^{7}} = 7070 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} = 7070 \text{ Å}.$$

Bet nei viename iš anksčiau nurodytų tirpintuvų antracenas neduoda absorbcijos bruožo, atatinkančio šitą bangą. Už tat šitos bangos įtakoje konstatuota diantraceno depolimerizacija, nors ir labai silpna. Taigi tvirtinimą, kad depolimerizacija yra tamsi reakcija, reikia priimti su tam tikru atsargumu.

Galop paminėsime čia dar dujiškos reakcijos sistemos fotostacionarinę padėtį, būtent:

$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2,$$

ištirtą Coehn'o ir Baker'io. Savaime nei viena nei priešinga kryptimi šita reakcija neina paprastomis temperatūromis be šviesos intervencijos. Šviesos įtakoj galima pasiekti tą pačią pusiausviros padėtį ir iš vieno ir iš kito galo. Taigi čia mes turime kaip tik tokį atsitikimą, kada šviesa katalizuoja vienodai ir tiesioginę ir priešingą reakcijas. Visais atvejais pasiekiama ta pati pusiausviros konstanta $K = \frac{[O_2][SO_2]^2}{[SO_3]^2}$.

Supratimui duoti apie termiškos pusiausviros perstumą šviesos poveiky, pažymesime, kad temperatūra 45°C sieros trioksidas visai nedisociuoja. Bet ultravioletinės radiacijos įtakoje ta pačia temperatūra beveik 35% SO_3 disociuoja. Savaime suprantama, kad tokie eksperimentai daromi kvarco induose, nes kvarcas neabsorbuoja ultravioletinės radiacijos. Bet nušviečiant nuolatinio intensingumo šviesa ir keičiant temperatūrą fotostacionanarinė padėtis pasilieka be atmainos temperatūros ribose nuo 50 iki 800° C. Tai reiškia, kad abiejų fotocheminių reakcijų tiesio-

gine ir priešinga kryptimi temperatūrinis koeficientas yra tas pats.

Kalbėdami apie vandenilio chloro susijungimą šviesos įtakoje, mes jau pažymėjome, kad deguonis mažina reakcijos greitumą, vadinasi, veikia kaipo neigiamas katalizatorius. Tai vadinasi fotocheminių reakcijų trukdymas ar inhibicija. Pavyzdžiui, vandenilio peroksido katalizė, kuri yra monomolekulinė reakcija, galima sutrukdyti įvairiomis medžiagomis, organinėmis ir neorganinėmis, aktininėmis ir diaktininėmis. Aplamai iki šiol šitoje srityje mes neturime jokių tikslių apibendrinimų.

Kai dėl vandenilio peroksido katalizės, tai Henry ir Wurmser'is parodė, kad vienas absorbuotas šviesos kvantas suskaldo apie 100 vandenilio peroksido molekulių. Šitos reakcijos trukdymas pašalinėmis medžiagomis aiškinamas tuo, kad tos pašalinės medžiagos absorbuoja kaip tik dalį tos šviesos energijos, kuri yra reikalinga reaguojančių molekulių aktivacijai, arba tais atvejais, kada susidaro grandinių mechanizmas, nutraukia arba suardo tas grandines, kaip jau apie tai paminėta, išdėstant Christiansen'o temperatūros įtakos į reakcijų greitumą teoriją (žiūr. 3 §).

Paimsime dar vieną pavyzdį. Natrio sulfitas Na_2SO_3, kaip jau mes matėme, oksiduojasi tirpaluose patamsyje ir šitai oksidacijai katalizatorium būna vario druskos. Bet šviesoje vario druskos neveikia. Antra vertus, urano druskos veikia kaipo katalizatorius natrio sulfito fotooksidacijai. Piridinas, benzaldehidas, fenolas, hydrochinonas, chinino sulfatas, etilacetatas ir šlapumo medžiaga daugiau ar mažiau trukdo natrio sulfito fotooksidaciją. Šitai reakcijai įrodyta, kad vieno absorbuoto šviesos kvanto užtenka pasikeitimui daugelio molekulių. Vadinasi, ir čia reikia prileisti grandinių mechanizmo susidarymą ir todel paminėtieji čia inhibitoriai veikia čia kaipo tų grandinių ardytojai, sudarydami su grandinės nariais kompleksinius junginius.

1900 metais rusas Kistiakovski's sekė vandenilio peroksido fotodekompoziciją, pridėjęs prie šitos medžiagos tirpalo ferro ir ferri cyanidų. Tokiomis sąlygomis H_2O_2 skyla matomos šviesos įtakoje. Čia ferro ir ferri cyanidai veikia kaipo optiški sensitizatoriai. Kistiakovski's parodė, kad šita reakcija yra pseudomonomolekulinė. Jis pastebėjo, kad H_2O_2 skylimas tęsiasi ir to skylimo greitumas nė kiek nemažėja, sustabdžius nušvietimą. Šitas

fenomenas tapo pavadintas šviesos poveikimu. Tokių šviesos poveikimų, kada, nutraukus nušvietimą, fotoreakcija ne tik nenustoja, bet dažnai vyksta dar didesniu įnirtimu, žinoma šiandien gan daug, ir šitie atsitikimai yra svarbūs sąryšy su fotoreakcijų mechanizmu. Kadangi ultramikroskopinis ferro ir ferri cyanidų tirpalų tyrinėjimas parodė koloidinių dalelių buvimą, kurios susidaro veikiant šviesai ferro ir ferri cyanidų homogeninius tirpalus, tai susidariusios šviesos poveiky koloidinės dalelės veikia toliau ir be nušvietimo kaipo katalizatoriai ir, vadinasi, mes čia turime galų gale heterogeninę H_2O_2 katalizę. Iš pradžios H_2O_2 skyla šviesos įtakoje, bet ta pati veikianti šviesa sudaro ir koloidines daleles ir todel H_2O_2 skylimas vyksta toliau ir tada, kada nušvietimas sustabdomas.

Kitą šviesos poveikimo pavyzdį duoda jodoformo CHJ_3 oksidacija. Kada jodoformas ištirpintas alkoholy, tai tos medžiagos fotooksidacija vyksta normaliai ir, sustabdžius nušvietimą, reakcija sustoja. Bet kituose tirpintuvuose jodoformo oksidacija tęsiasi toliau ir tada, kada nušvietimas sustabdomas. Kada jodoformas ištirpintas benzolė, tai fotooksidacijos greitumas tolydiniai didėja, didėjant koncentracijai. Plotnikov'as parodė, kad aplamai fotoreakcijos ir tamsios reakcijos greitumai čia nevienodi. Tamsi jodoformo oksidacija, pagal Plotnikov'ą, gali būti išreikšta tokia lygtimi: $k_d = 962[CHJ_3]^{1,28}$.

Čia k_d reiškia tamsios reakcijos greitumo konstantą, o dydis skliaustuose yra jodoformo koncentracija. Tamsios reakcijos temperatūrinis koeficientas yra 2,62, tuo tarpu kaip fotooksidacijos temperatūrinis koeficientas yra tik apie 1,4, vadinasi, beveik du syk mažesnis.

Kokios įtakos į tamsias ir fotoreakcijas turi čionai tirpintuvas, rodo ši lentelė, paimta iš Plotnikov'o darbų.

Tirpintuvas	k. 10^6 (simultaninė šviesos ir tamsi reakcija)	k_d 10^6 (šviesos poveikimas patamsyje)
C_6H_6	40,1	5,5
$CH_3COOC_2H_5$	9,4	0,9
CCl_4	41,8	2,4
CS_2	22,3	0
C_2H_5OH	2,52	0
CH_3COCH_3	0,65	0

Taigi mes matome, kad kai kuriuose tirpintuvuose šviesos poveikimo visiškai nėra, o kur toksai poveikimas yra, tai jo didumas keičiasi priklausomai nuo tirpintuvo. Plotnikov'as parodė, kad jodoformo fotooksidacija nejautri įvairiems katalitiniams agentams, kurie pridedami prie reakcijos sistemos. Bet šiaip jau šviesos poveikimo mechanizmas pasilieka neaiškus.

Trautz'as ir Thomas, nagrinėdami oksidaciją Na_2S, CuCl tirpaluose HCl ir benzaldehido, parodė, kad visos tos oksidacijos reakcijos reiškia šviesos poveikimo fenomeną. Be to, jiems pasisekė įrodyti, kad vienos šviesos bangos mažina šitų oksidacijų greitumą, tuo tarpu kaip kitos šviesos bangos didina greitumą. Tai matyti ir iš šios lentelės, paimtos iš Trautz'o ir Thomas'o darbų.

Reakcijos	Reakcijos greitumas patamsyje	Greitumas raudonoje šviesoje (pagreitinimas)	Greitumas violetinėje šviesoje (greitumo sumažėjimas)
Na_2S+O_2 . . .	239	302 (A*)	160 (R*)
$Cu_2Cl_2(NH_3)+O$.	254	270 (A)	190 (R)
$Cu_2Cl_2(HCl)+O_2$.	211	164 (R)	59 (R)
Pirogallolas$+O_2$.	70	77 (A)	55 (R)
Benzaldehidas$+O_2$	20	15 (R)	350 (A)
H_2O_2 dekompozic.	62	57 (R)	149 (A)

Reikia, vienok, turėti galvoje, kad parodytos šioje lentelėje reakcijos labai yra jautrios priemaišų pėdsakams ir todel, įvertinant lentelės davinius, reikalingas tam tikras atsargumas.

Kai del benzaldehido oksidacijos, tai šviesos poveikimas būna didesnis tuomet, kada reakcijos mišinyje yra trukdančių reakciją medžiagų (inhibitorių). Tai išeina iš Backstrom'o tyrinėjimų. Pasirodo, kad inhibitoriai trukdo terminę arba tamsią reakciją smarkiau kaip fotoreakciją. Galima manyti, kad ir šviesos poveikimas yra susijęs su grandinių mechanizmu ta prasme, kad šviesa aktivuoja reaguojančias medžiagas ir paskum jau vyksta reakcija patamsyje, nes aktivuotos molekulės sudaro reakcijų grandines.

*) A reiškia reakcijos pagreitinimą, R greitumo mažėjimą.

Buvo manoma, kad ir šviesos veikimas sidabro halidus reiškia poveikimo fenomą. Dalykas, vienok, tas, kad šviesos sudaryto „slapto vaizdo“, riškinimas yra visai kitokios rūšies reakcija, kaip ta fotocheminė atmaina, kurią iš pradžios ant plokštelės sudaro šviesa.

Fotochemija yra jaunas mokslas, bet ir tos trumpos fotocheminių reakcijų apžvalgos, kuri čia mūsų duota, pakanka, kad parodyti didelę fotocheminių tyrinėjimų teoretinę reikšmę ir dideles praktiškas galimybes ateityje.

Chemiško aktingumo radiacijos teorija.

8 §. Apsilenkimai su masių dėsniu. Mediumo įtaka į reakcijų eigą. Monomolekulinių reakcijų problema. Aktivacijos problema. Infraraudonos radiacijos reikšmė termiškoms arba vadinamoms tamsioms reakcijoms. Perrin'o ir William'o C. McC Lewis'o teorija. Enisteino fotocheminio ekvivalento dėsnio dedukcija. Arrhenius'o aktingumo ir temperatūrinio reakcijų koeficiento teorija. Marcelin'o ir Rice'o formulė. Einstein'o dėsnio taikinimas tamsioms reakcijoms. Termiškų reakcijų greitumas kvantų teorijos šviesoje. Charakteringa radiacija ir metodai tai radiacijai nustatyti. Radiacijos teorijos apsilenkimai su tikrenybe. Baly pastangos radiacijos teoriją reabilituoti. Fluorescencijos ir fosforescencijos teorija Einstein'o dėsnio šviesoje. Reakcijų šilima kvantų teorijos šviesoje. Cukrų fotosintezis ir optiškų sensitazatorių reikšmė. Kompleksų susidarymo teoriją. Katalizatorių reikšmė.

Kaip jau mes matėme, aktingą chemišką masę galima prilyginti koncentracijai tik tais atvejais, kada turima reikalo su reakcijomis dujų mišiniuose ir praskiestuose tirpaluose. Šiaip jau pakeisdami aktingą chemišką masę medžiagos koncentracija mes susiduriame su griežtais masių dėsnio apsilenkimais su tikrenybe. Reikalas tuos apsilenkimus prašalinti ir privedė prie termodinaminės aktingos chemiškos masės teorijos. Kalbamoji teorija trumpai išdėstyta pusiausviros mokslo paskutiniuose dvejuose §§. Bet termodinamikos keliai yra itin sunkūs, nors ir visai tikri keliai. Be to, jie neduoda jokio reakcijų mechanizmo supratimo, nes termodinamika negali užsiimti ir neužsiima materijos struktūros ir reakcijų mechanizmo problemomis. Tuo tarpu fizikochemikas negali ignoruoti reakcijų mechanizmo problemos. Jis, pav., žino, kokios didelės įtakos turi aplinkuma arba mediumas, kuriame vyksta ta ar kita reakcija, į reakcijos eiga. Jam reikia

šitą įtaką suprasti ir iš anksto numatyti reakcijos eigą tame ar kitame mediume, ir todel jis dažnai pasuka nuo sunkaus, bet tikro, termodinamikos kelio į lengvesnius ir ryškesnius statistinės mechanikos takus. Bet ir kinetiniai statistinės mechanikos sumetimai ne visuomet padeda chemikui išspręsti tą ar kitą jam svarbią problemą. Pavyzdžiui, kinetiniai statistiniais sumetimais chemikas lengvai išsprendžia bimolekulinių reakcijų problemą, bet nesugeba to padaryti del monomolekulinių reakcijų. Kada chemikas turi reikalo su reakcija tarp dviejų rūšių molekulių, tai visai suprantama, jeigu jis mano, kad tos dvi molekulės reaguoja tarp savęs tik tada, kada jos pakankamai prisiartina viena prie antros arba, kaip sakoma, kada jos susiduria, ir todel šituo atveju visai suprantama, kad reakcijos greitumas laikomas proporcingu susidūrimų skaičiui, o tasai susidūrimų skaičius nustatomas pagal tikimybės dėsnį. Bet kada molekulė A virsta molekule B arba molekulė A disociuoja ir duoda dvi ar daugiau naujos rūšies molekulių, tai aiškinti reakciją molekulių A susidūrimais negalima. Jau mes šito skyriaus 2 § matėme, kad tokiais atvejais reikia prileisti, kad kiekviena molekulė A disociuoja visai nepriklausomai nuo kitų molekulių, tuo tarpu kai disociacijos produktų asociacija yra tų disociacijos produktų susidūrimų vaisius. Taigi kinetinė teorija neišsprendžia monomolekulinių reakcijų problemos. Ji palieka be atsakymo klausimą, kame gi yra priežastis tos ar kitos molekulės disociacijos arba transmutacijos.

Šitie kinetinės teorijos trūkumai ir termodinaminės teorijos sunkumai vertė tyrinėtojus ieškoti pataisų ir papildymų kinetinei teorijai, nes ta teorija yra paprastesnė ir ryškesnė už termodinaminę teoriją, ir duoda atsakymą į klausimą apie reakcijų mechanizmą, o mechanizmo žinojimas ir supratimas žymiai palengvina tyrinėtojų darbą. O tai yra svarbu, nes tyrinėtojas irgi yra apribota esybė laiko ir pajėgų žvilgsniu, ir todel jam svarbu su savo trumpu laiku ir relatyviai silpnomis pajėgomis apimti kiek galima didesnę fenomenų sritį. Tai yra pagrindinis ekonomingumo dėsnis, kurio ignoruoti negalima proto ir sąmonės veikimo srityje, kaip ir kitose gyvenimo srityse.

Atsižvelgdami į visą tai, mes suprasime, kodel chemijoje atsirado atomų ir molekulių aktivacijos problema. Mes su ta aktivacijos problema dalinai jau susipažinome, nagrinėdami tem-

peratūros ir mediumo įtaką į reakcijos greitumą. Aplamai jau nuo senų laikų manoma, kad ne visos duoto dujų mišinio molekulės ir ne visos homogeninio tirpalo molekulės reaguoja, kad homogeniniame dujų mišinyje arba homogeniniame tirpale del tų ar kitų priežasčių susidaro tam tikras sulyginti nedidelis aktingų arba reaktingų molekulių skaičius, kuris ir reaguoja bet kurioje reakcijos sistemoje. Tarp šitų aktingų molekulių ir neaktingų visuomet yra pusiausviros padėtis, ir todel išnykus tam tikram skaičiui aktingų molekulių tuojau, galima sakyti akimirka, susidaro vėl aktingos molekulės ir pusiausvira tarp aktingų ir neaktingų molekulių atstatoma.

Arrhenius ir kiti aktivacijos autoriai iš pradžios manė, kad aktivacija yra molekulių susidūrimo vaisius, kad tokiais susidūrimais vienos molekulės įsigyja energijos perteklių, o kitos netenka tam tikro energijos kiekio. Taigi jau iš pradžios aktingomis molekulėmis buvo laikomos molekulės su energijos pertekliu virš tam tikros normos. Todel buvo kalbama apie kritinę atomų ar molekulių padėtį, kada jos įsigyja tą energijos perteklių, ir buvo kalbama apie kritinį energijos inkrementą (žiūr. šito skyriaus 3 §). Taigi aktingomis molekulėmis laikomos tokios, kurios yra pasiekusios kritinę padėtį energijos žvilgsniu, žodžiu, kurios įsigyja kritinį energijos inkrementą. Bet aiškinti tokiu būdu (t. y. aiškinti susidūrimais) aktivaciją tais atvejais, kada keičiasi tik vienos rūšies molekulės, negalima. Be to, šituo būdu negalima išaiškinti ir mediumo įtakos į reakcijos eigą.

Fotochemijos srityje mes turime aiškų atomų ir molekulių aktivacijos vaizdą. Ten galima laikyti įrodytu, kad atomas arba molekulė absorbuoja vieną kvantą charakteringos jiems ultravioletines radiacijos ir darosi reaktingais ir reaguoja. Einstein'o fotocheminio ekvivalento dėsnio pasisekimai fotochemijos srityje verste vertė fizikus ir chemikus aiškinti atomų ir molekulių aktivaciją jų absorbuota radiacijos energija charakteringo tiems atomams ir toms molekulėms dažnumo. Charakteringa atomams ir molekulėms radiacija yra už vis smarkiau jų absorbuojama radiacija. Vadinasi, tai yra tikra rezonanso radiacija. Ji nustatoma įvairiais būdais, bet bendras metodas yra maksimum absorbcijos nustatymas spektrofotografiniu aparatu. Smulkiau apie metodus charekteringai radiacijai nustatyti mes kalbėsime kiek vėliau.

Aktivacijos problemos esminiam dalykui pabrėžti, pasinaudosime Baly aktivacijos hypoteza (žiūr. Physikal Zeitschr. **14**, 893, 1913), kuri suglaustai atrodo taip:

Atomo arba molekulės reaktingumas pareina nuo jų elektromagnetinio jėgų lauko. To lauko tankumas ir jo jėgų linijų pasidalinimas keičiasi pereinant nuo atomo į atomą. Kada tie elektromagnetiniai laukai subalansuoti, taip kad nėra jokių jų likučių, nėra jokių klajų laukų, tai sakoma, kad elektromagnetiniai laukai uždaryti, ir atomai arba molekulės yra tuomet neaktingoje padėtyje. Atomų arba molekulių aktivacija chemiška prasme pareina nuo jų atominių laukų atidarymo. Tada tie atidaryti laukai gali reaguoti su atatinkamais kitų atomų laukais ir sudaryti chemišką atmainą. Atominius ir molekulinius laukus galima atidaryti dviem veiksniais: 1) šviesos absorbcija ir 2) tirpintuvu, kuris veikia kaip šviesos absorbcija dėka savo elektromagnetinėms savybėms. Ta pati medžiaga, ištirpinta įvairiuose tirpintuvuose, charakterizuojasi absorbcijos bruožais įvairiose spektro dalyse. Taigi, vienas tirpintuvas gali atidaryti atominį arba molekulinį lauką stipriau, kitas silpniau. Todel reaktingumas tos pačios rūšies molekulių įvairiuose tirpintuvuose nevienodas ir, kaip mes jau žinome, reakcijos greitumas smarkiai pareina nuo tirpintuvo. Iš čia galime padaryti išvadą, kad kiekviena medžiaga, tirpdama, jau dalinai aktivuojasi (atsiminti reikia elektrolitinę disociaciją ir didelį ionų aktingumą). Taigi tokios medžiagos aktivacijos užbaigimui reikalinga mažiau tam tikro dažnumo radiacijos energijos, negu tuo atveju, kada ta pati medžiaga randasi ne tirpinio būklėje. Tuom Baly aiškina apsilenkimą su Einstein'o dėsniu fotocheminių reakcijų skystose sistemose. Tokiose sistemose dažnai vieno energijos kvanto užtenka kelioms molekulėms aktivuoti. Antra vertus, visais tais atvejais, kada mes turime reikalo su dujiškomis reakcijomis arba aplamai su reakcijomis be tirpintuvo, tai mes konstatuojame Einstein'o dėsnio veikimą. Praeitame § mes davėme pakankamai įrodymų tirpintuvo ir radiacijos reikšmės aktivacijai, ir išdėstytos čia Baly mintys gali būti paremtos praeito § pavyzdžiais.

Chemiškų reakcijų dauguma vyksta tirpaluose ir paprastomis temperatūromis. Kiekviena sistema paprasta temperatūra absorbuoja ir leidžia energiją radiacijos pavidalu. Bet ta radiacija susideda iš ilgų infraraudonų bangų, vadinamų šilimos ban-

gomis, ir todel reakcijos paprastomis temperatūromis vadinasi termiškomis arba tamsiomis reakcijomis. Fizikai ir chemikai ilgą laiką ignoravo šitos infraraudonos radiacijos reikšmę chemiškoms reakcijoms. Skirtumas tarp tokių termiškų ir fotocheminių reakcijų yra tas, kad pastaruoju atveju sistema eksponuojama išoriniam trumpų bangų radiacijos ištekliui, tuo tarpu kai pirmuoju atveju sistemą veikia aplinkumos radiacija, susidedanti iš ilgų šilimos bangų. Be to, ta radiacija, kuriai eksponuojama fotocheminė sistema, yra sulyginti aukštos temperatūros radiacija, tuo tarpu kai aplinkumos radiacija, veikianti bet kurią sistemą paprasta temperatūra, yra sulyginti žemos temperatūros radiacija. Žodžiu, veikianti fotochemiškoje sistemoje radiacija yra žymiai aukštesnės temperatūros už medžiagą, tuo tarpu kai aplinkumos radiacija, veikianti tą ar kitą reaguojančią sistemą, yra tos pačios temperatūros kaip ir medžiaga. Bet iš to neišeina, kad galima būtų ignoruoti radiacijos reikšmę chemiškam procesui tais atvejais, kada tarp tos radiacijos ir reaguojančios medžiagos yra temperatūrinė pusiausvira. Iš fizikos žinoma, kad elektromagnetinės medžiagos savybės, pavyzdžiui, dialektrinė konstanta, intimiškai yra susijusios su radiacijos tankumu medžiagoje, o tos elektromagnetinės savybės kaip, sakysime, dielektrinė konstanta, turi didelės įtakos į molekulių reaktingumą (atsiminsime, kad aplamai tirpintuvuose su didele dielektrine konstanta ypatingai smarkiai vyksta elektrolitinė disociacija). Taigi aišku, kad infraraudona radiacija irgi yra išteklius energijos termiškoms reakcijoms arba reakcijoms paprastomis temperatūromis.

Taip pat ir reakcijų greitumo didelė priklausomybė nuo temperatūros neleidžia ignoruoti infraraudonos radiacijos reikšmės. Mes jau šio skyriaus 3 § matėme, kad negalima didelių paprastų reakcijų temperatūrinių koeficientų išaiškinti padidėjimu molekulių transliacijos kinetinės energijos. Taigi tenka temperatūros įtaką į greitumą aiškinti molekulės vidaus energijos padidėjimu infraraudonos radiacijos sąskaiton.

Iš lyginamosios šilimos matavimų mes žinome, kad vidutiniškai molekulės vidaus energijos padidėjimas, pakilus temperatūrai 10^0, yra nedidelis. Aplamai šitas vidaus energijos padidėjimas yra tiesioginiai proporcingas absoliutinei temperatūrai. Konkrečiai tai reiškia, kad pakilus temperatūrai 10^0 vidaus energija didėja 3% (apytikriai), tuo tarpu kaip reakcijos greitumo

konstanta didėja 100, 200 ir net 300%. Taigi temperatūros įtakos į reakcijos greitumą negalima aiškinti vidutinišku vidaus energijos padidėjimu. Bet dalykas tas, kad suteikiant šilimos tam ar kitam kūnui, energija toli gražu ne vienodai pasidalina tarp šito kūno molekulių: vienos iš tų molekulių visai negauna energijos, kitos gauna pusėtinai, ir tik sulyginti mažas molekulių skaičius gauna didelius energijos kiekius. Iš čia seka, kad kylant temperatūrai žymiai didėja reaktingų molekulių, t. y. molekulių skaičius, su dideliu energijos perteklium, ir todel didėja atatinkamai ir reakcijų greitumas. Todel Perrin'as ir sako:

„Visos chemiškos reakcijos yra radiacijos išdava. Tų reakcijų greitumas pareina nuo radiacijos intensingumo ir nuo temperatūros pareina tik tiek, kiek nuo temperatūros pareina radiacijos intensingumas".

Tą pačią mintį kitas radiacijos teorijos autorius W. C. Lewis išreiškia tokiais žodžiais:

„Infraraudona radiacija, kuri yra reaguojančioje sistemoje, suteikia reaguojančiai molekulei tą energijos perteklių, kuris yra reikalingas tam, kad molekulė taptų reaktinga. Šitas energijos perteklius suteikiamas tam tikromis radiacijos porcijomis arba kvantais".

Kad šitoms mintims suteikus kiekybinę matematišką formą, grįšime prie Einstein'o fotocheminio ekvivalento dėsnio ir šia proga duosime to dėsnio dedukciją, bet šiek tiek suprastinę ir modifikavę Einstein'o argumentaciją.

Einstein'as priima Bohr'o postulatą, kad tas pats atomas arba molekulė gali būti įvairiose energijos lygmėse arba padėtyse ir kad pereinant tam atomui arba molekulei iš vienos padėties į kitą padėtį (artimiausią) energija absorbuojama arba leidžiama vieno kvanto didumo. Toliau Einstein'as priima, kad, pereinant molekulėms arba atomams iš vienos padėties į kitą padėtį, reakcijos greitumas yra proporcingas ne tik tų molekulių skaičiui tūrio vienete arba jų koncentracijai, bet dar radiacijos tankumui sistemoje. Išeidamas iš šitų postulatų Einstein'as nagrinėja chemišką reakciją ir gauna radiacijos tankumui tokią pat formulę, kokią gavo Planck'as. Iš čia Einstein'as ir daro išvadą, kad atomas arba molekulė aktivuojasi, absorbuodami vieną kvantą charakteringos jiems radiacijos.

Atkartosime čia trumpai Einstein'o išvedžiojimus. Tegu mes turime dujas pusiausviroje su radiacija temperatūros T. Tokių dujų tos pačios rūšies molekulės nesudaro tolydinės eilės energijos padalinimo žvilgsniu. Anaiptol, tos pačios rūšies molekulės sudaro eilę diskretinių padėčių su tam tikrais energijos kiekiais (tai ir yra Bohro postulatas). Taigi ta pati molekulė gali būti padėtyse Z_1, Z_2, ... Z_m ... Z_n su atatinkamais toms padėtims energijos kiekiais E_1, E_2 ... E_m ... E_n. Kada molekulė pereina iš padėties Z_m į padėtį Z_n, vadinasi, kada mes turime reakciją $Z_m \rightarrow Z_n$, tai ji atiduoda energijos kiekį $E_m - E_n$. O kada molekulė pereina iš padėties Z_n į padėtį Z_m, vadinasi kada turi vietos reakcija $Z_n \rightarrow Z_m$, tai molekulė absorbuoja tokį pat energijos kiekį.

Iš padėties m į padėtį n molekulė gali pareiti dviem keliais:

1) spontaninės transformacijos keliu panašiai radioaktingų medžiagų transformacijai. Tokiu atveju reakcijos greitumas gali būti išreikštas šia lygtimi:

$$-\frac{dN_m}{dt} = A_m^n N_m \quad (1)$$

Čia N_m reiškia laiku t esamą sistemoje molekulių padėtyje Z_m skaičių, o A_m^n yra charakteringa šiai reakcijai konstanta. Dydis $\frac{1}{A_m^n}$ yra ne kas kita, kaip vidutinis atomo arba molekulės amžius padėtyje Z_m tokiomis sąlygomis, kada turi vietos ttk spontaninė transformacija.

2) Bet molekulė gali pereiti iš padėties Z_m į padėtį Z_n radiacijos tankumo u_ν dažnumo ν įtakoje. *) Tad reakcijos greitumas išreiškiamas tokia lygtimi:

$$-\frac{dN_m}{dt} = B_m^n N_m u_\nu \quad (2).$$

Čia B_m^n irgi yra konstanta, charakteringa pažymėtam čia perėjimui, ir tokios pat rūšies kaip ir konstanta A_m^n.

---

*) Ruso Lebedevo įrodyta, kad radiacija reiškia spaudimą ir todel gali būti prilyginta masei. Be to, Einsteino reliatyvybės teorija nustato ekvivalentingumo santykį radiacijai ir masei. Todel ir galima kalbėti apie radiacijos tankumą.

Bet mes čia turime reakciją, kuri gali eiti viena ir priešinga kryptimi, būtent reakciją, kuria mes galime išreikšti tokia lygtimi: $Z_m \rightleftarrows Z_n$. Priešingos krypties reakcija irgi yra radiacijos įtakoje ir jos greitumą mes galime išreikšt tokia lygtimi:

$$-\frac{dN_n}{dt} = B_n^m N_n u_\nu \quad (3).$$

Čia N_n yra laiku t molekulių skaičius ststemoje padėtyje Z_n , o B_n^m yra konstanta tokios pat rūšies kaip B_m^n arba A_m^n.

Kadangi mes čia turime reakciją $Z_m \rightleftarrows Z_n$, kuri gali eiti viena ir priešinga kryptimi, tai tokios reakcijos pusiausviros padėčiai galioja lygtis:

$$A_m^n N_m + B_m^n N_m u_\nu = B_n^m N_n u_\nu \quad (4).$$

Buvimą tos pačios rūšies molekulių įvairiose energijos lygmėse nagrinėjo ir Boltzmann'as ir tarp ko kitą, pasirėmęs tikimybių dėsniu ir kinetinės teorijos sumetimais, jis davė formulę tokių molekulių skaičiui suskaityti, kurios charakterizuojasi tam tikra padėtimi arba tam tikru vidaus energijos didumu. Jeigu mes iš viso turime N dujų molekulių ir tame skaičiuje N_m molekulių, kurios yra Z_m padėtyje, kitaip sakant, kurios charakterizuojasi vidaus energija E_m , tai pagal Boltzmann'ą mes turime tokius santykius:

$$\frac{N_m}{N} = p_m \cdot e^{\frac{-E_m}{kT}}$$

Šita formulė žinoma kaipo Boltzmann'o principas. Ji rodo, kaip suskaityti tam tikros padėties Z_m molekules, jeigu mes žinome visų molekulių skaičių ir žinome molekulių padėtyje Z_m vidaus energiją. Šitoje Boltzmann'o formulėje dydis p_m yra konstanta, charakteringa tam tikrai molekulių padėčiai Z_m ir visai nepriklausoma nuo temperatūros. Taigi pagal Boltzmann'o principą mes turime dar:

$$\frac{N_n}{N} = p_n \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}.$$

Pakeisdami lygtyje (4) dydžius N_m ir N_n pagal Boltzmann'o principą, mes gausime:

$$A^n_m \cdot p_m \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} + B^n_m \cdot p_m \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} \cdot u_\nu = B^m_n p \cdot e^{-\frac{E^n}{kT}} \cdot u_\nu \quad (5).$$

arba $A^n_m \cdot p_m + B^n_m \cdot p_m \cdot u_\nu = B^m_n \cdot p_n \cdot e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} \cdot u_\nu$

iš kur eina: $$u_\nu = \frac{A^n_m \cdot p_m}{B^m_n \cdot p_n \cdot e^{-\frac{E_m - E_n}{kT}} - B^n_m \cdot p_m} \quad (6).$$

Jeigu dujos turėtų be galo aukštą temperatūrą, tai radiacijos tankumas u_ν būtų irgi be galo didelis dydis ir be to $\frac{E_m - E_n}{kT}$ būtų be galo mažas dydis, vadinasi riboje

$$\frac{E_m - E_n}{kT} = 0, \; e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} = 1 \text{ ir galop}$$

$$B^m_n \cdot p_n = B^n_m \cdot p_m .$$

Atsižvelgdami į tai mes radiacijos tankumui gausime tokią lygtį

$$u_\nu = \frac{A^n_m p_m}{B^m_n \cdot p_n \left(e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} - 1 \right)} \quad (7).$$

arba, priėmę santykį $\frac{A^n_m p_m}{B^m_n \cdot p_n} = \alpha_{mn}$ (tam tikrą konstantą)

mes gausime: $$u_\nu = \frac{\alpha_{m\,n}}{e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} - 1} \quad (8).$$

Bet Einstein'as savo argumentacijas pradeda nuo Bohr'o postulato (žiūr. prof. V. Čepinskis, Elektra ir Magnetizmas, 27 §, 426—428 puslap.), kuris sako, kad energijos skirtumas to paties atomo dviejų padėčių Z_m ir Z_n yra lygūs nedideliam sveikam kvantų skaičiui. Kada tos padėtys yra gretimos, tai tasai energijų skirtumas yra lygus vienam kvantui. Taigi priimant Bohr'o postulatą išeina $E_m - E_n = h\nu$ ir

$$u_\nu = \frac{\alpha_{m\,n}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (9).$$

Toliau Einštein'as sulygina šitą paskutinę lygtį su Wien'o lygtimi del radiacijos tankumo, būtent $u_\nu = \alpha\nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$. Čia mes duodame Wien'o lygtį bendroje formoje, nurodydami kokios rūšies yra funkcija $f\left(\frac{\nu}{T}\right)$. Taigi mes matome, kad $\alpha_{m\,n} = \alpha\nu^3$. Bet Wien'o energijos padalinimo spektre lygtis galioja tik sulyginti trumpoms bangoms, t. y. ultravioletinei, matomai ir kraštutinei infraraudonai spektro dalims. Ilgesnėms infraraudonoms bangoms galioja Rayleigh-Jeans'o lygtis: $u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} . kT.$

Į šitą radiacijos tankumą u_ν pagal Rayleigh-Jeans'ą mes galime žiūrėti kaipo į ribos dydį, kada mes turime labai aukštas temperatūras ir ilgas bangas. Tokiomis sąlygomis Einstein'o gauta lygtis (9)

$$u_\nu = \frac{\alpha_{m\,n}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{\alpha\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$ virsta lygtimi: $u_\nu = \frac{\alpha\nu^3 kT}{h\nu}$

nes tokiomis sąlygomis $e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 = \frac{h\nu}{kT}$. Sulygindami su Rayleigh-Jeans'o lygtimi, mes turėsime:

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT = \frac{\alpha\nu^3 kT}{h\nu}, \text{ iš kur eina: } \alpha = \frac{8\pi h}{c^3}.$$

Pakeisdami šituo dydžiu α lygtyje (9) mes galop gauname:

$$u_\nu = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (10).$$

Tai ir yra Planck'o radiacijos tankumo formulė, bet gauta visai kitu keliu, logiškesniu už Planck'o kelią. Planck'ui tarp

ko kitą buvo prikišama, kad jis palieka elektromagnetinės teorijos tolidybės principą galioje, nustatydamas santykį tarp tam tikro dažnumo radiacijos tankumo ir atatinkamo osciliatoriaus energijos, ir atsisako nuo šito tolydybės principo, kitaip sakant, atsisako nuo energijos lygaus padalinimo principo tarp įvairių laisvės laipsnių, kada jis kalba apie energijos padalinimą. Panašių priekaištų Einstein'o dedukcijai padaryti negalima, nes Einsteina's priima Bohr'o postulatą ir, vadinasi, iš syk atsisako nuo tolydybės principo.

Einstein'as išeina iš Bohr'o postulato $E_m - E_n = h\nu$ vienai molekulei ir gauna Planck'o lygtį (10) radiacijos tankumui. Kadangi šita lygtis yra pagrindinė kvantų teorijos lygtis ir yra tvirtai paremta bandymais, tai iš viso to Einstein'as ir daro išvadą, kad molekulė, absorbavusi vieną charakteringos jai radiacijos kvantą, darosi reaktinga ir reaguoja. Jeigu gi mes operuojame su gr. mol. arba su moliu, tai dviejų padėčių energijos skirtumas bus $\Delta E = Nh\nu$. Čia N yra Avogadro skaičius, ν yra monochromatinės radiacijos dažnumas, kurią absorbuoja arba leidžia keisdamosi molekulė. Šita Einstein'o išvada galioja, kaip jau mes matėme praeitame §, fotoelektriniam efektui. Ji aplamai galioja visais tais atvejais, kada mes turime reikalo su radiacijos ir elektronų interakcija. Bet šiandien mes manome, kad visos chemiškos reakcijos yra susijusios su elektronų konfiguracijų atmainomis reaguojančiuose atomuose. Todel Einstein'as ir taiko šitą savo išvadą ne tik fotoelektriniam efektui, bet ir fotocheminiam procesui. Praeitame § mes jau matėme, kiek šita Einstein'o išvada atatinka bandymų daviniams. Pažiūrėsime dabar, kiek ir ir kaip šitą Einstein'o išvadą galima taikinti tamsioms arba termiškoms reakcijoms.

Kaip jau mes matėme, Einsteinas prileidžia, kad reakcijos greitumas yra proporcingas koncentracijai ir radiacijos tankumui. Radiacijos tankumas čia įsibrauna todel, kad fotocheminių reakcijų greitumas yra proporcingas absorbuotos šviesos intensingumui. Eidami Einsteino pėdomis, W. C. Lewis ir Perrin'as laiko, kad termiškose reakcijose aktinga chemiška masė yra proporcinga stechiometriškai koncentracijai ir charakteringos reaguojančiai molekulei infraraudonos radiacijos tankumui. Išeidamas iš šito postulato W. C. Lewis taip apibudina termiškos chemiškos reakcijos greitumą:

$$\frac{dx}{dt} = k'(a-x)u_\nu = k'(a-x)\frac{8\pi}{c^3}h\nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} \quad (1).$$

(uν čia pakeistas pagal 10 lygtį). Jeigu mes apsiribosime tik trumpesnėmis infraraudonomis bangomis, kurios tik ir turi reikšmės termiškoms reakcijoms, tai mes galėsime taikinti Wien'o formulę, ir vieton

$$\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$$ galėsime paimti: $$\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

Be to, dydį $\frac{8\pi}{c^3} . h\nu^3$ ir konstantą k' sutrauksime į vieną konstantą K. Tad greitumo lygtis (1) atrodys taip:

$$\frac{dx}{dt} = K\ (a-x)\ e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (2).$$

Integruodami šitą lygtį mes gausime:

$$\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} = K.e^{-\frac{h\nu}{kT}} .$$

Bet $\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} = k$ = monomolekulinės reakcijos greitumo konstanta (žiūr. šito skyriaus 1 ir 2 §§). Taigi mes turime:

$$k = K.e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (3).$$

Logaritmuodami ir diferenciuodami šitą lygtį (3) mes galop gauname: $\frac{d\ln k}{dT} = \frac{h\nu}{kT^2}$ arba, kadangi k (Boltzman'o konstanta) $= \frac{R}{N}$, tai

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{Nh\nu}{RT^2} \quad (4).$$

Atsiminsime dabar Arrhenius'o formulę reakcijos temperatūriniam koeficientui (žiūr. 3 §) $\frac{d\ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2}$. Prie šitos for-

mulės Arrhenius priėjo prileisdamas, kad kiekvienu momentu reaguojančioje sistemoje yra tik tam tikras ir sulyginti nedidelis aktivuotų arba reaktingų molekulių skaičius. Bet šita Arrhenius'o formulė, kaip jau mes matėme, sulyginti gerai atatinka bandymų rezultatus. A yra tam tikra empirinė konstanta.

Vėliau Marcelin'as ir Rice'as, išeidami iš molekulių aktivacijos principo ir taikindami statistinės mechanikos metodus, gavo reakcijų greitumo temperatūriniam koeficientui tokią formulę:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_c}{RT^2} .$$

Šitoje formulėje E_c reiškia kritinį energijos inkrementą, vadinasi, reiškia tą energijos perteklių, kurį turi įsigyti atomas arba molekulė, kad taptų reaktingais. Taigi mes matome, kad Arrhenius'o konstanta A įsigyja tam tikros konkrečios fizinės reikšmės. Galop atsižvelgdami į ką tik gautą Lewis'o išvadą (žiūr. 4 lygtį) mes matome, kad $E_c = A = Nh\nu$ arba $h\nu = \frac{E_c}{N}$, t. y. molekulės aktivacijai reikaliningas energijos perteklius yra lygus vienam kvantui charakteringo tai molekulei dažnumo radiacijos.

Kad Lewis'o radiacijos teorija duoda tokią pat formulę temperatūriniam reakcijų koeficientui kaip Arrhenius'o — Marcelin'o ir Rice'o formulės, kurios patikrintos daugybe bandymų, tame reikia įžiūrėti vieną iš stiprių argumentų radiacijos teorijos naudai.

Integruodami Marcelin'o— Rice'o lygtį $\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_c}{RT^2}$ mes gausime:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_c}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) .$$

Vadinasi, nustatę reakcijos greitumo konstantą dviem temperatūrom T_1 ir T_2 mes galime apskaityti kritinį energijos inkrementą E_c (aktivacijos energiją) ir iš lygties $E_c = Nh\nu$ apskaityti

$$\nu = \frac{E_c}{Nh} = \frac{E_c \cdot 4{,}19 \cdot 10^7}{6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}55 \cdot 10^{-27}} = 1{,}048 \cdot 10^{10} \cdot E_c .$$

Tokiu būdu mes galime apskaityti charakteringos molekulei radiacijos dažnumą ν ir sulyginti tokį apskaitymą su dažnumu, nustatytu spektrofotometriniais matavimais. Taylor'is, pasirėmęs Halban'o kinetinėmis studijomis, liečiančiomis trietylsulfonio bromido skylimą ivairiuose tirpintuvuose, apskaitė nurodytu čia būdu charakteringus trietilsulfonio bromidui dažnumus ir sulygino juos su tos medžiagos absorbcija įvairiuose tirpintuvuose. Ši lentelė duoda tokio apskaitymo rezultatus. Greta su apskaitytais dydžiais parodytos maksimum absorbcijos bangos.

Tirpintuvas	Spektrofotometru nustatyta λ mikronais	Apskaityta λ mikronais
Nitro benzolas . .	1,05	1,00
Tetrachloro etanas .	0,90	0,91
Propyl alkoholis . .	0,89	0,84
Amyl „ . .	0,83	0,85
Benzyl „ . .	0,80	0,78
Acto rūkštis . . .	0,93	0,97

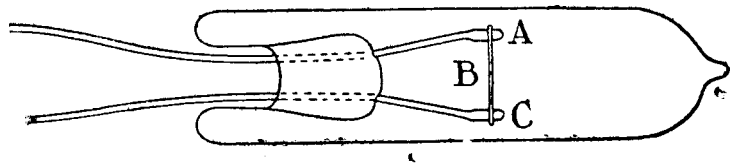
Vadinasi, čia Lewis'o-Perrin'o teorija pasitvirtina. Yra ir daugiau tokių pavyzdžių, bet yra ir išimčių. Vadinasi, yra tokių atsitikimų, kada apskaitytas iš kritinio inkremento dažnumas neatatinka maksimum absorbuojamos bangos dažnumą. Bet tai yra tik viena pusė Lewis'o-Perrin'o teorijos. Kita tos teorijos pusė reikalauja, kad absorbcija vieno kvanto charakteringos absorbcijai radiacijos turi padaryti tą molekulę reaktinga. Žodžiu, toki molekulė turi reaguoti. N. G. Lewis ir Lindemann'as veikia įvairias chemiškas sistemas charakteringomis toms sistemoms radiacijomis. Bet absorbavę charakteringos radiacijos kvantus, tokios sistemos visai nereagavo. Taigi šituo atžvilgiu ką tik užgimusi chemiškų reakcijų radiacijos teorija atsidūrė daug blogesnėje padėtyje kaip Einstein'o fotocheminio ekvivalento dėsnis. Dauguma fizikų ir chemikų laikė šitą teoriją visiškai palaidota ir grįžo prie molekulių aktivacijos aiškinimo tų molekulių susidūrimo nepaisant tokio aiškinimo netinkamumo monomolekulinėms re-

akcijoms. Bet, atsižvelgdami į tai, kaip ilgainiui buvo išaiškinti Einstein'o dėsnio apsilenkimai su tikrenybe, ir galop šitas dėsnis užėmė tvirtą poziciją fotochemijoje, Baly ir jo bendradarbiai darė pastangų atgaivinti radiacijos teoriją ir įrodyti jos tinkamumą termiškų chemijos reakcijų interpretacijai. Prie šito klausimo mes grįšime toliau, o dabar išdėstysime trumpai metodus charakteringai infraraudonai radiacijai nustatyti. Visi tie metodai remiasi infraraudonos radiacijos absorbcijos stebėjimais, nes emisija turi vietos aukštomis temperatūromis ir duoda itin sudėtingą radiaciją, kuri pareina nuo elektronų, atomų ir molekulių vibracijos ir nuo atomų ir molekulių virpėjimo, tuo tarpu atomai ir molekulės absorbuoja kaip tik tokią radiaciją, kurią jie patys leidžia paprastomis temperatūromis (rezonanso pasireiškimas). Vadinasi, absorbcijos stebėjimai paprastomis temperatūromis kaip tiktai duos mums tokias bangas, kurios yra ankštai susiję su molekulių konstitucija.

Infraraudona radiacija buvo surasta 1800 metais garsaus anglų astronomo Herschelio. Įvedęs jautrų termometrą, kurio rezervuaras buvo apklotas suodžiais, į tamsią spektro dalį tuojau už raudonos, Herschelis pastebėjo žymų temperatūros pakilimą. Pirmutinis Langley tyrinėjo saulės infraraudoną radiaciją, naudodamasis bolometru (žiūr. prof. V. Čepinskis, Magnetizmas ir elektra, 13 §, 181 puslap.). Savo bolometru Langley galėjo nustatyti temperatūros skirtumą, lygų $\frac{1}{10^6}{}^0C$. Bet saulė nėra labai tinkamas infraraudonos radiacijos išteklius, nes sunku centruoti saulę tam tikra nuolatine kryptimi ir be to del absorbcijos atmosferoje infraraudona saulės radiacija yra kintamojo ir silpno intensingumo. Dažniausia infraraudonos radiacijos šaltiniais būna degamų dujų lempų tinkleliai arba gyvsidabrio kvarco lempos emisija, o ypač Voltos lankai, sudaromi tarp įvairių metalų. Bet paminėti čia ištekliai duoda ilgesnes infraraudonas bangas, tiesa, didelio intensingumo, bet jos neduoda trumpesnių infraraudonų bangų, sakysime nuo 0,8 iki 10 mikronų. Tai yra tikros šilimos bangos, ypatingai svarbios termiškoms reakcijoms. Tokias trumpesnes bangas duoda žinoma Nernst'o lempa. Ji duoda ir ilgesnes bangas, iki 20 mikronų, bet tų ilgesnių bangų intensingumas silpnas ir tiksliems matavimams netinka. Taip pat trumpoms infraraudonoms bangoms gauti tinka Volframo lempa,

kurios kriaušė pripildyta azotu. Žinoma, kriaušė turi būti padirbta iš kvarco, nes kvarcas labai mažai teabsorbuoja infraraudoną radiaciją, tuo tarpu kai stiklas ją absorbuoja labai smarkiai. Galop galima elektriškai kaitinti kokį nors tamsų kūną ir gauti pilną radiaciją. Su pagalba atatinkamo difrakcijos gardelio arba dar geriau pagalba spektrometro, kurio prizma ir kitos optiškos dalys padirbtos iš akmens druskos (paprastos druskos kristalai) arba iš kvarco, galima nukreipti į matavimo aparatą arba į absorbcijos indą tam tikrą visos radiacijos spektro dalį.

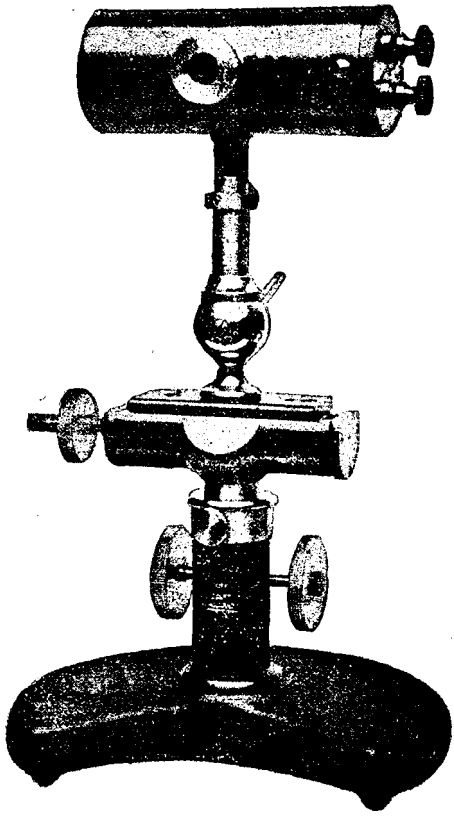
Be jau minėto Langley'o bolometro tam tikros siauros dalies infraraudonos spektro radiacijos intensingumą galima išmatuoti įvairiais radiometrais, dažniausia panašiais Crooks'o radiometrui arba Lebedev'o radiometrui, kuriuo jis išmatavo šviesos spaudimą (žiūr. prof. V. Čepinskis. Šviesa, 16 §, 271—273 puslap.). Bet šitie aparatai yra per daug jautrūs mažiausiems me-



8 pieš.

chaniškiems sutrenkimams. Pastaraisiais laikais įsivyravo infraraudonos radiacijos matavimas su pagalba termobatarejos vakuume, sujungtos su jautriu galvanometru. Ypač gerai veikia olando Moll'io vakuum-termoelementas su Moll'io jautriu galvanometru. 8pieš. atvaizduoja tokį Moll'io vakuum-termoelementą. Stiklo, arba dar geriau kvarco kriaušėje, evakuotoje kiek galima smarkiau, mes turime du ploniausius manganino ir konstantano lapelius A ir C, kurie sulydyti vietoje B. Tų lapelių storumas tik 1 mikronas. Viena lapelių pusė apklota suodžiais del sustiprinimo absorbcijos. Lapelių galai švelniai sujungti su platinos laidais, įlyditais į stiklą arba kvarcą. Šitie laidai prijungiami prie galvanometro. Kad apsaugojus nuo sudužimo ir aplamai nuo visokių išorinių veiksnių, šita stiklo kriaušė įdedama į metališką vamzdį su dvigubomis sienomis, o tasai vamzdys talpinamas ant atatinkamo štatyvo (žiūr. 9 pieš.), taip kad galima šitą vamzdį pakelti aukštyn arba

nuleisti žemyn, arba jį pastumti į kairę ar į dešinę pusę, arba pasukti, arba galop palenkti. Tai aišku iš 9 pieš. Patsai vamzdis aprūpintas dviem langeliais iš diametriniai priešingų pusių. Tie langeliai gali būti iš stiklo, kvarco arba fluorito, taip kad lengva būtų juos vieną kitu pakeisti. Galop ant vamzdžio galo mes matome du sraigtu, prie kurių prijungti iš vidaus termoelemento



9 pieš.

laidai. Taigi šitų sraigtų pagalba tie laidai prijungiami prie jautraus galvanometro. Del plonumo konstantano ir manganino lapelių, sistemos šilimos talpumas yra mažas, ir todel temperatūrinė pusiausvira čia pasiekiama per 3 sekundes. Aparato jautrumas toks, kad radiacija lygi 10^{-6} kalorijų per sekundę, duoda elektrovaromąją jėgą 100 mikrovoltų.

Šavaime suprantama, kad prie šito aparato reikia dar turėti infraraudonos radiacijos išteklių, spektrometrą ir prizmą iš akmens druskos, kad galima būtų nukreipti į vamzdžio langelį tam tikrą siaurą infraraudono spektro dalį. Galop reikia turėti absorbcijos indus, geriausia iš kvarco, kuris, kaip jau pasakyta, absorbuoja labai maža infraraudonos radiacijos.

Absorbcijos stebėjimai pastaraisiais laikais sudaro fizikų ir chemikų darbuotės žymią dalį. Už vis geriausis metodas—spektrofotografinis metodas. Absorbcijos spektrai prie įvairių tirpalo koncentracijų fotografuojami ant fotografinės plokštelės, ant tos pačios plokštelės fotografuojama škala su bangų skaičiais (tie skaičiai yra proporcingi arba bangų ilgiams arba bangų dažnumui). Škala standartizuojama ir tikrinama fotografuojant ant tos pačios plokštelės, ant kurios nufotografuota škala, žinomų elementų aiškiai nustatytus spektrus. Absorbcijos indu dažniausia būna jau anksčiau aprašytas Baly indas. Paskum nagrinėjami tokių plokštelių negatyvai (pozityvai tiksliems matavimams netinka, nes padėtis linijų, pervedant jas ant pozityvų, šiek tiek keičiasi) ir sudaromos diagramos, atidedant abscisėmis bangų skaičius, o ordinatėmis koncentracijų arba sluoksnių storumų logaritmus. Gaunamos kreivės, iš kurių ir surandamas absorbcijos maksimumas. Aplamai absorbcija yra molekulių ypatumas ir todel gaunama absorbcijos bruožai. Maksimum absorbcijos yra tokio bruožo galva. Tai yra bendriausis ir patogiausis metodas charakteringoms absorbcijos bangoms surasti. Bet, deja, infraraudonos radiacijos srityje šitas metodas turi tik labai apibrėžtos reikšmės, nes nufotografuoti tegalima tik labai mažą infraraudonos radiacijos dalį, būtent nuo 0,8 μ iki 1 μ, ir tai ortochromatinė fotografinė plokštelė turi būti prieš tai sensibilizuota dicyanino dažu (vadinasi, turi būti išmirkyta šito dažo tirpale). Toki fotografinė plokštelė vadinasi panchromatinė. Tokiomis aplinkybėmis kaipo patogiausis metodas pasilieka Moll'io vakuum termoelementas, nors jis ir netiksliausis. Aplamai reikia pasakyti, kad infraraudonos radiacijos matavimai yra labai sunkūs ir reikalauja daug ištvermės iš stebėtojo pusės. Reikia turėti nuolatinio intensingumo radiaciją, vadinasi, reikia nuolat daboti, kad tos ar kitos infraraudonos radiacijos išteklius būtų palaikomas to paties įtempimo ir tos pačios srovės. Reikia daboti, kad į termoelementą nepatektų koki nors pašalinė radiacija, reikia ap-

saugoti galvanometrą nuo elektr omagnetinių perturbacijų ir galop reikia daryti didelį stebėjimų skaičių kiekvienam atskiram dydžiui nustatyti.

Už vis daugiau infraraudonos radiacijos srityje pastaraisiais laikais yra pasidarbavęs Wašingtono tyrinėtojas Coblentz'as. Jis vartoja iš akmens druskos nedidelį tiesakampį paralelopipedą ir indą, sudarytą iš akmens druskos, bet taip, kad to indo dviejų šonų storumas būtų lygus paralelopipedo storumui. Šitam inde iš akmens druskos randasi tirpalas. Matuojamas intensingumas šviesos, perėjusios per druskos stulpą ir per absorbcijos indą, ir tokiu būdu eliminuojama klaida del druskos absorbcijos.

Įsivaizdinkime sau dabar du tokius indus iš akmens druskos, bet nevienodo pločio Tegu atokumas tarp vieno indo šonų bus d_1, o kito indo šonų d_2 (vadinasi, vienu atveju mes turėsime skystimo sluoksnį storumo d_1, o kitu atveju skystimo sluoksnį storumo d_2). Pažymėsime krintančios į vieną ir į kitą indą šviesos intensingumą ženklu J_0, o intensingumą perėjusios šviesos pirmajam indui J_1, o antrajam ženklu J_2. Tad mes turime:

$$J_1 = J_0 \cdot e^{-kd_1}$$

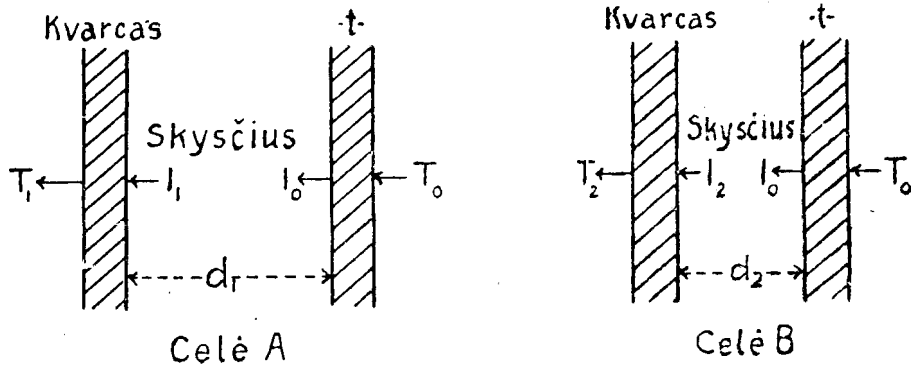
$$J_2 = J_0 \cdot e^{-kd_2} \quad \text{(žiūr. 7 §)}$$

Čionai k yra ištirpintos medžiagos absorbcijos koeficientas. Jeigu mes paimtumem dar trečią indą su atokumu tarp šonų $d = d_1 - d_2$, tai mes gautumem tada tarp praleistos ir kritančios šviesos tokį santykį:

$$J = J_0 \cdot e^{-kd}.$$

Bet $\frac{J_1}{J_2} = e^{-k(d_1 \quad d_2)} = e^{-kd}$. Taigi $\frac{J}{J_0} = \frac{J_1}{J_2}$. Žodžiais, frakcinė transmisija tirpalo tokio storumo, kuris yra lygus dviejų tirpalo sluoksnių storumų skirtumui, yra lygi santykiui intensingumų radiacijos, perėjusios per du įvairaus storumo sluoksnius. Taigi išmatavę radiometru arba termoelementu praleistos per du įvairaus storumo sluoksnius šviesos intensingumą, mes nustatome relatyvę šviesos transmisiją tam tikro storumo tirpalo sluoksnio ir tokiu būdu surandame ir relatyvę šviesos absorbciją. Šitas metodas priklauso J. Jones'ui ir vadinasi diferencialiniu metodu. Jis yra patogus ir tikslesnis už kitus metodus.

Tam parodyti, kad indo medžiaga neturi įtakos į šitą frakcinę radiacijos transmisiją, pasinaudosime 10 piešiniu, kuris atvaizduoja dvi absorbcijos celes A ir B iš kvarco, medžiagos, dažniausiai vartojamos absorbcijos indams. Tose celėse mes turime tam tikrą tirpalą tos pačios medžiagos. Tegu tirpalo sluoksnio storumas celėje A bus d_1, o celėje B d_2 (t. y. kvarco indų pločiai). Pažymėsime krintančios radiacijos intensingumą vienai ir antrai celei ženklu T_0. Nuo kvarco plokštelės šita krintanti radiacija dalinai atsimuša vienodai vienu ir kitu atveju. Pareidama per kvarco plokštelę ta radiacija dalinai absorbuojasi, vėl vienodai vienu ir kitu atveju, nes kvarco šonų storumas abiems celėms tas pats. Toliau radiacija dalinai atsimuša nuo



10 pieš.

ribos kvarco ir skystimo. Tasai atspindis abiems celėms irgi yra vienodas, nes celių šonų storumas ir paviršiaus didumas yra tie patys. Taigi abiems atvejais intensingumas krintančios ant skystimo radiacijos yra tas pats. Pažymėsime šitą intensingumą ženklu J_0.

Kadangi skystimo sluoksniai celėse A ir B nevienodo storumo, tai ir absorbcija abejose celėse bus nevienoda. Pažymėsime radiacijos intensingumus, praleistus skystimo sluoksnių celėse A ir B, iš eilės ženklais J_1 ir J_2. Galop pažymėsime ženklais T_1 ir T_2 intensingumus radiacijos, praleistos per celes A ir B. Kada radiacija išeina is skystimo, tai ji vel dalinai atsimuša nuo ribos tarp skystimo ir kvarco plokštelės, dalinai absorbuojama kvarco plokštelių ir galop dalinai atsimuša nuo ribos

tarp kvarco plokštelės ir oro. Bet ir šitos refleksijos ir absorbcijos yra identiškos abiem celėms.

Kada perėjusi per skystimo sluoksnį radiacija J_1 atsimuša nuo ribos tarp skystimo ir kvarco, tai jos intensingumas mažėja proporcingai tam intensingumui. Tegu atsimušdama radiacija nustoja x dalies savo intensingumo. Tad po šito pirmo atspindžio radiacijos intensingumas celėje A bus $J_1 - xJ_1 = J_1(1-x)$. (žiūr. 7 §, Fresnel'io dėsnis).

Paskum radiacija dalinai absorbuojama kvarco plokštelės pagal Lamberth'o absorbcijos dėsnį (žiūr. 7 §). Tad perėjusios per kvarco plokštelę radiacijos intensingumas bus: $J_1(1-x)e^{-at}$. Čia a yra kvarco absorbcijos koeficientas, o t kvarco plokštelės storumas.

Galop, atsimušdama nuo ribos tarp kvarco ir oro radiacija vėl nustoja dalies savo intensingumo. Pažymėsime čionai šitą dalį ženklu y. Tad, einant Fresnel'io dėsniu, išėjusios iš pirmos celės A radiacijos intensingumas bus

$$T_1 = J_1(1-x)e^{-at}(1-y).$$

Tais pačiais sumetimais radiacijai, išėjusiai iš antrosios celės B, mes gauname išraišką:

$$T_2 = J_2(1-x)\,e^{-at}(1-y).$$

Padalinę pirmąją lygtį į antrąją mes gauname: $\frac{J_1}{J_2} = \frac{T_1}{T_2}$. Trumpai sakant, išmatavę intensingumus radiacijos, praleistos vienos ir kitos celės, ir paėmę jų santykį, mes gauname frakcinę bandomojo skystimo transmisiją $\frac{J_1}{J_2}$, t. y. gauname santykį intensingumų radiacijos, praleistos to paties skystimo dviejų sluoksnių įvairaus storumo d_1 ir d_2. Todel remdamiesi anksčiau padaryta išvada del tos frakcinės transmisijos, mes gauname bandomojo skystimo frakcinę transmisiją $\frac{J}{J_0} = e^{-k(d_1-d_2)}$. Taigi bandomojo skystimo sluoksnis storumo d_1-d_2 praleidžia radiaciją intensingumo J, vadinasi absorbuoja radiaciją intenstngumo

$$J_a = J_0 - J = J_0 - J_0 . e^{-k(d_1-d_2)} = J_0(1-e^{-k(d_1-d_2)}).$$

Aprašytas čia diferencialinis metodas būtų visai tikslus jeigu bandomosios medžiagos absorbcijos koeficientas k būtų

nepriklausomas nuo tiriamos medžiagos sluoksnio storumo. Deja, to negalima pasakyti. Kai kada k pasirodo sluoksnio storumo funkcija, vadinasi, kai kada k nėra konstanta.

Antra aprašyto čia metodo klaidų priežastis yra ta, kad radiacija, absorbuojama artimiausio nuo kvarco plokštelės labai plono skystimo sluoksnio, žymiai pakelia to sluoksnio temperatūrą, bet nevienodai vienoje ir antroje celėje, nes tų celių plotis nėra tas pats ir todel šilimos talpumas nevienodas. Bet šitą klaidų priežastį galima dalinai eliminuoti, jeigu, atliekant bandymus, bus leidžiama su pakankamu greitumu cirkuliuoti bandomajam skystimui iš rezervuaro nuolatinės temperatūros per bandymo celę.

Sutraukdami visa tai, kas čia pasakyta, mes galime trumpai apibudinti metodą bet kurio kūno absorbcijos spektrui nustatyti (čia kalbama apie infraraudoną absorbciją) taip. Visų pirma reikia turėti du indu arba dvi celes iš stiklo su kvarco langeliais iš dviejų diametringai priešingų celės pusių. Tokios celės dažniausia būna keturkampės. Paskum tos abidvi celės turi būti aprūpintos vamzdžiais pritekėti ir nutekėti bandomajam skystimui, taip kad galima būtų bandymo metu palaikyti skystimą reikiamo greitumo cirkuliacijoje. Atokumas tarp dviejų kvarco langelių vienoje ir kitoje celėje yra bandomojo skystimo storumo sluoksnis. Abidvi celės dedamos ant atatinkamo štatyvo taip, kad lengvai galima būtų patalpinti vieną ar kitą celę ties radiometru arba vakuum-termoelemento langeliu (žiūr. 9 pieš.). Atatinkamų prietaisų pagalba ant štatyvo galima atsiekti, kad viena ir kita celė būtų visuomet toje pačioje padėtyje radiometro langelio atžvilgiu.

Be to, reikia dar turėti infraraudonos radiacijos išteklių, spektrometrą ir prizmą, pastatytą ant minimum atsilenkimo, ir galop plyšius su mikrometriniais sraigtais, kad ant celės kvarco langelio galima būtų paleisti monochromatinę radiaciją, kitaip sakant, kiek galima siauresnę infraraudono spektro dalį. Sukdami staliuką, ant kurio padėta prizma, mes nukreipsime ant celės kvarco langelio įvairaus dažnumo infraraudoną radiaciją.

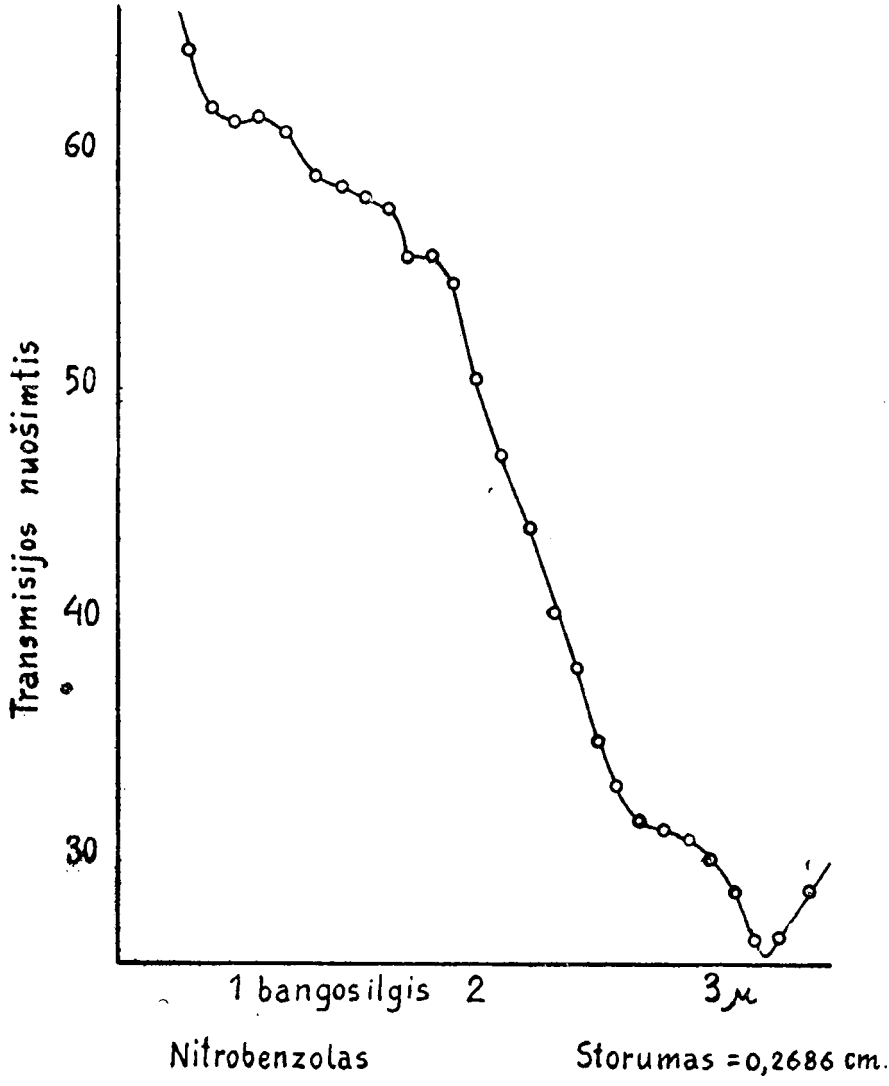
Kadangi radiometrai yra labai jautrūs instrumentai, tai reikia juos apsaugoti ir nuo tėmytojo radiacijos ir nuo kitokios pašalinės radiacijos veikimo. Taigi atokumas tėmytojo nuo radiometro turi būti ne mažesnis kaip 2—3 metrai. Už vis geriau matavimo instrumentus turėti atskiroje kameroje arba atskirti

juos nuo tėmytojo ir aplinkumos stiklo ekranais. Ekranas tarp tėmytojo ir matavimo instrumentų, reikalui esant, mechaniškomis priemonėmis pakeliamas arba nuleidžiamas.

Spektrui apsaugoti nuo radiacijos šaltinio veikimo, tarp to radiacijos šaltinio ir spektrometro turi būti vandens uždanga (stiklo kamera, pripildyta vandeniu). Tiktai tam laikui, kada reikia matuoti, vandens uždanga prašalinama paprastomis mechaniškomis priemonėmis. Galvanometro atsilenkimai atskaitomi škalos ir teleskopo pagalba. Nuo lempos tam tikroje padėtyje atmetus ant galvanometro veidrodėlio šviesos spindulį, galima galvanometro judėjimus registruoti fotografiškai. Reikia tik patalpinti šviesai jautrų popierį tam tikroje padėtyje galvanometro veidrodėlio atžvilgiu ir to popierio juostai suteikti transliaciją statmenai galvanometro veidrodžio judėjimui ir vienodu greitumu atatinkamo laikrodžio mechanizmo pagalba. Tad ant fografinio popierio mes tiesiog gauname kreivę, kurios maksimumai atatinka radiacijos absorbcijos maksimumus.

Iš pradžios nustatoma nulinė radiometro padėtis, paskum talpinama ties radiometru viena celė, pakeliamas stiklo ekranas tarp tėmytojo ir radiometro ir vandens uždanga tarp radiacijos ištekliaus ir spektrometro. Tokiu būdu viena celė eksponuojama radiacijai tam tikro dažnumo ir registruojamas galvanometro atsilenkimas. Sukant prizmą ant staliuko, celė eksponuojama kito dažnumo radiacijai ir t.t., ir tokiu būdu iš galvanometro atsilenkimų surandamas absorbcijos maksimumas. Kiekvieną iš čia paminėtų bandymų reikia atkartoti bent 3—4 sykius. Tada pirmoji celė pakeičiama antra cele ir daroma tas pats prie tų pačių bangos ilgių, kaip ir su pirmąja cele. Santykis vidutinių atskaitymų tai pačiai bangai del vienos ir del kitos celės duoda tos bangos frakcinę transmisiją, kaip jau anksčiau paaiškinta.

Atidėdami abscisėmis bangos ilgius arba skaičius, proporcingus tiems bangos ilgiams, o ordinatėmis frakcinės transmisijas nuošimčiais, gauname absorbcijos kreivę, nes maksimum transmisijos atatinka minimumą absorbcijos ir atbulai. Tokia kreivę atvaizduoja 11 piešinys. Ji liečia nitrobenzolo absorbciją. Nitrobenzolo sluoksnio storumas čionai $d_1—d_2=0,2686$ cm. Iš tos kreivės matyti, kad nitro-benzolas absorbuoja infraraudonas bangas 1μ, $1,4\mu$, $1,7\mu$, $2,8\mu$ ir $3,25\mu$. Bet absorbcija toms bangoms,


60
50
40
30
Transmisijos nuošimtis
1 bangos ilgis 2
3 μ
Nitrobenzolas
Storumas = 0,2686 cm.

11 pieš.

kaip rodo kreivė, nevienoda. Už vis smarkiau absorbuojamos bangos 3,25μ ir už vis silpniau 1μ.

Aprašytasis čia infraraudonos radiacijos absorbcijos matavimo metodas yra tiksliausis ir bendrai vartojamas. Trumpai paminėsime čionai dar vieną metodą, prastesnį, būtent vadinamą „spindulių likučių“ metodą. Šito metodo idejos autorius yra Beckmann'as, o realizavo Beckmann'o principą Berlino fizikas Rubens'as, Kurlbaum'as ir kiti. Iš Fresnel'io atspindžio ir refrakcijos teorijos išeina, kad tie spinduliai, kurie už vis labiau absorbuojami kietos mendžiagos, už vis smarkiau ir atmušami tos kietos medžiagos paviršiais. Vadinasi, daugeriopai atmušdami nuo to kieto paviršiaus radiaciją, mes pasiliksime prie tokios radiacijos, kuri už vis smarkiau tos kietos medžiagos absorbuojama. Šitie galutinai atmušti spinduliai ir vadinasi „spindulių likučiais“. Taigi, norint pasinaudoti Rubens'o metodu, reikia turėti radiacijos išteklių, keletą tos ar kitos kietos medžiagos gabaliukų su rūpestingai atšlifuotais paviršiais, metališką veidrodį ir termoelementą su galvanometru. Infraraudona spektro dalis nuo radiacijos ištekliaus į spektrometro pagalba nukreipiama į pirmąjį kietos medžiagos gabaliuką. Atmušta nuo to gabaliuko paviršiaus ji krinta ant kito tos pačios medžiagos gabaliuką ir t. t. ir galop veidrodžiu nukreipiama į radiometrą. Tokiu būdu ir surandama už vis smarkiau atmušama banga ir, vadinasi, už vis smarkiau absorbuojama banga. Bet šitas metodas tinka tik kietiems kristališkiems kūnams ir todel jo taikinimo sritis yra apribota.

Galop yra visa eilė empirinių formulių, dalinai teoretiniai pagrįstų, kurių pagalba įvairiems kietiems kristališkiems kūnams galima apskaityti charakteringą radiaciją, t. y. už vis smarkiau absorbuojamą radiaciją, atatinkančią savajai medžiagos radiacijai (rezonanso radiacijai).

Išeidamas iš kietų kristališkų kūnų elastingumo teorijos, Einstein'as pirmutinis davė tokią formulę:

$$\nu = 2{,}54.10^{7}.\frac{V^{1/6}}{M^{1/2}K^{1/2}}$$

Čionai K reiškia metalo elastingumo modulį arba jo kompresijos koeficientą, V reiškia atominį tūrį, o M atominį metalo svorį. Bet šita formulė duoda rezultatus, kurie tik kai kuriais atsi-

tikimais atatinka tiesioginio stebėjimo rezultatus. Tinkamesnė yra kita empirinė formulė, duota Lindemann'o, kuri suteikia galimybės apskaityti charakteringos medžiagai radiacijos dažnumą iš tos medžiagos tirpimo temperatūros ir jos atominio arba molekulinio tūrio. Pažymėsime atomo virpėjimo orbitos stipiną ženklu r_s ir vidutinį virpėjimo greitumą ženklu u. Tad: $u=2\pi r_s \nu$, jeigu ν reiškia virpėjimo dažnumą. Vidutinė tokio atomo kinetinė energija bus $^1/_2\ mu^2$. Kadangi to atomo visa vidutinė energija susideda iš kinetinės energijos ir tokio pat didumo potencinės energijos, tai visa vidutinė atomo energija bus:

$$mu^2=4m\pi^2r_s^2\nu^2$$

(savaime suprantama, kad m čia reiškia atomo masę).

Einant Dulong'o ir Petit'o dėsniu atominė šilima paprastomis temperatūromis ir tirpimo temperatūra yra apytikriai 6. Einstein'as išreiškia atominę šilimą, taikindamas kvantų teoriją, tokia formule:

$$U=\frac{3R}{N}\cdot\frac{\beta_0\nu}{e^{\frac{\beta_0\nu}{T}}-1}\cdot$$

Šita formulė duoda atominę šilimą kaipo absoliutinės temperatūros funkciją. Ilgoms bangoms (vadinasi, mažesniems dažnumams ν) ir sulyginti aukštesnėms temperatūroms T

$$e^{\frac{\beta_0\nu}{T}}-1=\frac{\beta_0\nu}{T}$$

Tad mes turime prastesnę formulę atominei šilimai, būtent:

$$U=\frac{3R}{N}\cdot\frac{\beta_0\nu}{\beta_0\nu}=\frac{3RTs}{N}\cdot$$
$$\cdot T$$

Čia T_s reiškia absoliutinę kieto kūno tirpimo temperatūrą. Bet šita atominė šilima turi būti lygi vidaus energijai pagal Lindemann'ą, t. y. $\frac{3RT_s}{N}=4\pi^2mr_s^2\nu^2$, iš kur seka:

$$\nu=\sqrt{\frac{3RT_s}{N.4\pi^2mr_s^2,}}\quad\text{arba priėmus}\quad\sqrt{\frac{3R}{N\,4\pi^2}}=k,\quad \nu=k\sqrt{\frac{T_s}{mr_s^2}}$$

Pažymėję atominį tūrį ženklu V, mes turėsime: $V=k' r_s^3$, nes atominis tūris yra proporcingas atominiam stipinui ir todel $r_s = \sqrt[3]{\frac{V}{k'}}$. Atsižvelgdami į šitą santykį mes gauname kieto kūno charakteringos radiacijos dažnumui tirpimo temperatūra tokią lygtį:

$$\nu = k \cdot k'^{2/3} \sqrt{\frac{T_s}{mV^{2/3}}}$$

Lindenmann'as apskaito $k \cdot k'^{2/3} = 2{,}8.10^{12}$. Taigi galop mes gauname dažnumui tokią formulę:

$$\nu = 2{,}80.10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{mV^{2/3}}} .$$

Šita Lindemann'o formulė įgalina mus apskaityti kieto kūno charakteringos infraraudonos radiacijos dažnumą tirpimo temperatūra, jeigu mes žinome tą tirpimo temperatūrą T_s ir atominį tūrį V. Tai yra viena iš geriausių tam tikslui duotų formulių, bet visgi reikia pasakyti, kad apskaityti dydžiai ν tik pusėtinai sudera su tiesioginiai išmatuotais dydžiais ν.

Galop paminėsime čia dar Haber'io empiriniai nustatytą santykį tarp to paties kieto kūno ultravioletinės ir infraraudonos charakteringų radiacijų, būtent: $\frac{\nu_r}{\nu_v} = \sqrt{\frac{m}{M}}$.

Šitoje Haber'io empirinėje lygtyje m reiškia elektronų masę ($m=9{,}10^{-28}$ gramų), o M reiškia atomo masę. Šita Haber'io empirinė formulė rodo, kad ultravioletinė radiacija yra elektrono masės funkcija, o infraraudona radiacija — atomo masės funkcija. Nors šitas Haber'io santykis yra tik apytikris, bet visgi dažnai juo galima pasinaudoti charakteringos infraraudonos radiacijos dažnumui susekti iš spektrofotografinių metodu surastos to paties kūno charakteringos ultravioletinės radiacijos.

W. Lewis apskaito visai eilei kietų kūnų ν_r pagal Lindemann'o ir Haber'io formules. Ši lentelė yra ištrauka iš W. Lewis'o apskaitymų (žiūr. Trans. Chem. Soc., **111**, 1086, 1917).

Medžiaga	$\nu_v \cdot 10^{-15}$	$\nu_r \cdot 10^{-12}$ apskaityta pagal Haber'io formulę	$\nu_r \cdot 10^{-12}$ apskaityta pagal Lindemann'o formulę.
Li	1,27	11,26	10,78
Na	0,947	4,62	4,38
K	0,685	2,55	2,57
Rb	0,612	1,55	1,57
Cs	0,546	1,108	1,135
J	0,905	1,87	1,85

Vėliau Baly tiesioginiais absorbcijos matavimais parodė, kad yra intymūs santykiai tarp tos pačios medžiagos absorbcijos bruožų ultravioletinėje ir infraraudonoje spektro dalyse. Taip pat jis parodė ankštus ryšius tarp absorbcijos, iš vienos pusės, ir fluorescencijos ir fosforescencijos bruožų, iš kitos pusės.

Mes čia apsistojome gan ilgai ties metodais charakteringai infraraudonai radiacijai nustatyti, nes daugybė atliktų šitoje srityje tyrinėjimų pastaraisiais laikais parodė, kad ta infraraudona charakteringa radiacija yra atomo arba molekulės struktūros funkcija ir tiek, kad dažnai, iš vienos pusės, galima apskaityti charakteringos infraraudonos radiacijos dažnumą, jeigu žinoma molekulių konstitucija, o, iš kitos pusės, nustačius bandymais charakteringos radiacijos dažnumą, galima iš jos spręsti apie molekulės struktūrą.

Del šitų santykių tarp atomų arba molekulių konstitucijos ir charakteringos jiems infraraudonos radiacijos iš daugybės matavimų, atliktų Coblentz'o, Henry, Baly ir kitų, liečiančių daugiausia organinius junginius ir apimančių infraraudonas bangas iki 15 μ, galima padaryti šias išvadas:

1) ultravioletinę radiaciją absorbuoja elektronai, o atomai molekulėje arba atomų grupės (radikalai, ionai) absorbuoja infraraudoną radiaciją. Šituos ionus arba radikalus Coblentz'as vadina absorbcijos branduoliais. Jų absorbcija yra ta pati, ar jie randasi labai sudėtingoje organinėje ar neorganinėje molekulėje, ar jie sudaro atskirą paprastesnės sudėties medžiagą. Pavyzdžiui, amino radikalui NH_2 charakteringas yra absorbcijos bruožas

su maksimumu, atatinkančiu $\lambda=2,96\,\mu$, o radikalui metilui CH_3 $\lambda=3,43\,\mu$.

2) stereoizomerai nereiškia jokio skirtumo infraraudonos radiacijos žvilgsniu, bet tarp izomerų reiškiasi gan žymūs skirtumai. Tai liečia ir benzolo derivatus, orto, para ir meta izomerus.

3) tų pačių radikalų tam pačiam organiniam junginy arba įvairiuose organiniuose junginiuose absorbcija dažnai duoda harmonikus. Pavyzdžiui, metilo grupė CH_3 reiškia maksimum absorbciją, atatinkančią šias bangas: 0,84 μ; 1,70 μ; 3,43 μ; 6,80 μ; 13,60 μ. Šitos bangos santykiauja kaip 1, 2, 4, 8 ir 16.

4) tarp to paties kūno infraraudonos ir ultravioletinės absorbcijos reiškiasi intymūs santykiai. Henry išmatavo ultravioletinę ir raudoną absorbciją 240 įvairių kūnų daugiausia organinių junginių ir konstatavo, kad tų kūnų ultravioletinė charakteringa radiacija visais atvejais susideda iš įvairių bangų, kurios yra subkartotinos tam tikrų to paties kūno infraraudonos absorbcijos bangų. Šituo ir remiasi viršuj duotas Haber'io empirinis santykis tarp infraraudonos ir ultravioletinės radiacijų. Priminsime dar, kad charakteringa kūno ultravioletinė radiacija yra kaip tik ta radiacija, kuri reiškia maksimalinį selektivų fotoelektrinį efektą. Ir Haber'io santykis liečia kaip tiktai šitą ultravioletinę radiaciją.

5) absorbcijos išdava yra arba chemiška atmaina arba šilima, t. y. infraraudona radiacija. Taigi energiją, reikalingą molekulei suskaldyti, galima apskaityti iš tos molekulės absorbcijos spektro.

Taigi aišku, kad absorbcijos matavimai turi didžiausios reikšmės chemijai, nes tie matavimai gali suteikti tikslių žinių apie molekulių konstituciją ir apie chemiškų reakcijų mechanizmą.

Po šitos ekskursijos į infraraudonos radiacijos sritį grįžtame prie chemiskų reakcijų radiacijos teorijos. Mes jau matėme, kad medžiaga ne visuomet absorbuoja tą radiaciją, kuri apskaitoma iš tos medžiagos kritinio energijos inkremento, ir kad toji medžiaga visai nereaguoja tais atvejais, kada ji absorbuoja charakteringos jai infraraudonos radiacijos 1 kvantą. Nenorėdami paskęsti priešstaravimuose, mes negalime atsisakyti nuo molekulių aktivacijos idejos, kuri yra susijusi su tos pačios molekulės įvai-

riomis padėtimis, kurios charakterizuojasi įvairiais energijos turiniais. Žodžiu, negalime atsisakyti nuo pasyvių ir reaktingų molekulių koncepcijos. Kadangi aktivacija susidūrimais neišsprendžia monomolekulinių reakcijų problemos, tai neatsisakydami nuo koncepcijos tos pačios molekulės įvairiose energijos lygmėse, negalime atsisakyti ir nuo molekulių aktivacijos energijos absorbcija. Bet pasirodo, kad absorbavusi vieną kvantą charakteringos jai radiacijos molekulė dar nereaguoja. Baly, visai teisingai manydamas, kad tarp atomų ir molekulių savybių yra esminių skirtumų ir kad jeigu atomas aktivuojasi absorbuodamas vieną kvantą charakteringos jam radiacijos, tai dar nereiškia, kad tai liečia ir molekulę, — padarė išvadą, kad molekulės aktivacijai vien tik absorbcijos proceso neužtenka, ir padarė pastangų išaiškinti tamsių arba termiškų reakcijų apsilenkimą su Einstein'o dėsniu kai kuriais aiškiai nustatytais faktais iš fotoliuminescencijos srities, t. y. iš fluorescencijos ir fosforescencijos srities. Papildysime čia visų pirma tas žinias apie fluorescenciją ir fosforescenciją, kurios dalinai jau išdėstytos šio skyriaus 7 § ir Fizikos paskaitų šviesos skyriuje.

Fluorescenciją reiškia daugybė kūnų dujiškoje, skystoje ir kietoje būklėse. Bet fosforescenciją reiškia tik kai kurie kieti homogeniniai tirpalai. Pusiausviros moksle jau pažymėta, kad vienas iš tikriausių būdų išspręsti klausimui, ar mes turime kietą homogeninį tirpalą, ar kietą heterogeninį mišinį, tai paveikti vakuume bandomą kietą mežiagą katodo spinduliais. Jeigu ji reiškia fluorescenciją, tai ta medžiaga yra kietas homogeninis tirpalas. Aplamai medžiagos, kurios reiškia fosforescenciją, susideda iš dviejų komponentų: vienos komponentos yra daug, o kitos tik priemaišos. Taigi viena komponenta čia bus tirpintuvu, o kita tirpiniu. Pavyzdžiui, chemiškai tyrus kalcio sulfidas nereiškia jokios fosforescencijos. Bet jeigu kalcio sulfidas sumaišytas su nedideliais sunkiųjų metalų kiekiais, kaip Zn, Mn, Fe, Ni, Co, Cr ir t.t., tai toksai kalcio sulfidas, palaikytas šviesoje, patamsyje leidžia šviesą. Taip elgiasi šarminių ir žemės šarminių metalų sulfidai ir retųjų žemių elementų sulfidai. Visos tokios medžiagos vadinasi fosforais. Paprastai jos absorbuoja ultravioletinę radiaciją ir leidžia matomą radiaciją. Tai yra Stokes'o dėsnis, kuris liečia netik fosforescenciją, bet ir fluorescenciją. Šiandien galima tvirtinti, kad šitas dėsnis galioja be išimčių.

Manoma, kad fluorescencijos ir fosforescencijos pagrindą sudaro fotoelektrinis efektas. Ultravioletinės radiacijos įtakoj įvyksta elektronų perstuma, o nustojus veikti tai radiacijai, elektronai grįžta į savo normalines padėtis, leisdami šviesą. Taigi čia mes turime didelį panašumą fotochemiškoms atmainoms ir todel galima buvo tikėtis, kad ir fosforescencijai galioja fotocheminio ekvivalento dėsnis. Bet, deja, to nėra. Bet šiaip ar taip, molekulė absorbuoja radiaciją ir tokiu būdu patenka į padėtį didesnio energijos turinio arba į aktingą padėtį. Kada molekulė grįžta iš tos reaktingos padėties į normalę padėtį, tai ji leidžia energiją, ir mes vadiname tą energijos emisiją fluorescencija arba fosforescencija. Laikas, per kurį tęsiasi radiacijos emisija, sustabdžius nušvietimą, yra aktingos padėties pastovumo matas. Tasai laikas vadinasi fosforescencijos persistencija. Juo pastovesnė aktinga padėtis, juo ilgiau fosforas leidžia šviesą patamsyje, bet juo silpnesnis yra tos šviesos intensingumas, ir atbulai, juo mažesniu pastovumu pasižymi aktinga molekulės padėtis, juo trumpesnė yra fosforescencijos persistencija, bet už tat atatinkamai didesnis yra leidžiamas šviesos intensingumas.

Šviesos emisija fosforescencijos metu yra lygi visų aktivuotų molekulių emisijos sumai. Todel šviesos intensingumo mažėjimas yra proporcingas aktivuotų molekulių mažėjimui ir gali būti išreikštas tam tikra eksponenciale lygtimi.

Aktivuotos molekulės padėties pastovumas pareina nuo temperatūros ir fosforogeno (sunkiųjų metalų priemaišų) koncentracijos kietame tirpale. Juo aukštesnė temperatūra, juo mažesnis aktivuotos padėties pastovumas. Kiekvienam fosforui yra tam tikra temperatūra, virš kurios fosforescencija išnyksta. Tai yra vadinama viršutinė temperatūrinė riba. Aktivuotos padėties pastovumas yra už vis didesnis medžiagai be jokių priemaišų ir todel žemiau viršutinės temperatūrinės ribos fosforescenciją galima stebėti tik tada, kada yra silpnas fosforogeno tirpalas tame ar kitame tirpintuve.

Fluorescencijos ir fosforescencijos fenomenai nuodugniai ištirti garsaus Heidelberg'o fiziko Lenard'o ir jo bendradarbio Klatt'o. Be viršuj duotos trumpos fotoliuminescencijos charakteristikos, duotos remiantis Lenard'o ir Klatt'o nustatytais faktais, susipažinsime dar su viena kita to fenomeno smulkmena.

1. Paprastai fosforescencijos spektras susideda iš keleto emisijos bruožų. Tai reiškia, kad ta pati molekulė būna įvairiose padėtyse energijos turinio žvilgsniu, kaip jau apie tai ne kartą buvo minėta. Kiekvienas emisijos bruožas yra charakteringas tam tikrai aktivuotai molekulės padėčiai, kuri (padėtis) turi ir savo viršutinę temperatūrinę ribą. Aktivuojančios molekulę absorbcijos spektras struktūros žvilgsniu yra panašus emisijos spektrui, t. y. susideda iš atskirų bruožų, kurių struktūra yra panaši emisijos bruožams ta prasme, kad didelės aikštinamosios galios spektrometras suskaldo kiekvieną bruožą į tam tikrą linijų skaičių. Tos pačios medžiagos absorbcijos spektras yra pasistūmęs į ultravioletinę spektro dalį, o emisijos spektras į infraraudoną spektro dalį. Bet dažnai galima pastebėti, kad dalis absorbcijos spektro užgula dalį emisijos spektro.

2. Fosforescencija yra negrįžtamasai procesas todel, kad negalima fosforo molekulių aktivuoti ta radiacija, kurią fosforas leidžia, o galima aktivuoti tik trumpesnėmis arba didesnio dažnumo bangomis. Dažniausia fosforo molekulės aktivuojamos ultravioletine radiacija, o leidžiama fosforescencijos metu radiacija priklauso matomajai arba infraraudonai spektro daliai. Iš fosforescencijos spektro galima apskaityti ν_1, dažnumą charakteringos fosforui emisijos radiacijos, o iš to fosforo absorbcijos galima apskaityti dažnumą ν_0, charakteringos fosforui radiacijos, kuri aktivuoja to fosforo molekules. Einant Stokes'o dėsniu $\nu_0 > \nu_1$ ir todel kvantas $h\nu_0 > h\nu_1$. Vadinasi, negalima aktivuoti fosforo molekulės, suteikus jai kvantą $h\nu_1$, ir aplamai fosforas negali absorbuoti radiacijos dažnumo ν_1, kurią jis leidžia. Tuo ir pasireiškia esminis skirtumas tarp molekulės ir atomo fizinių savybių, nes atomas kaip tik absorbuoja tokią radiaciją, kurią jis pats leidžia.

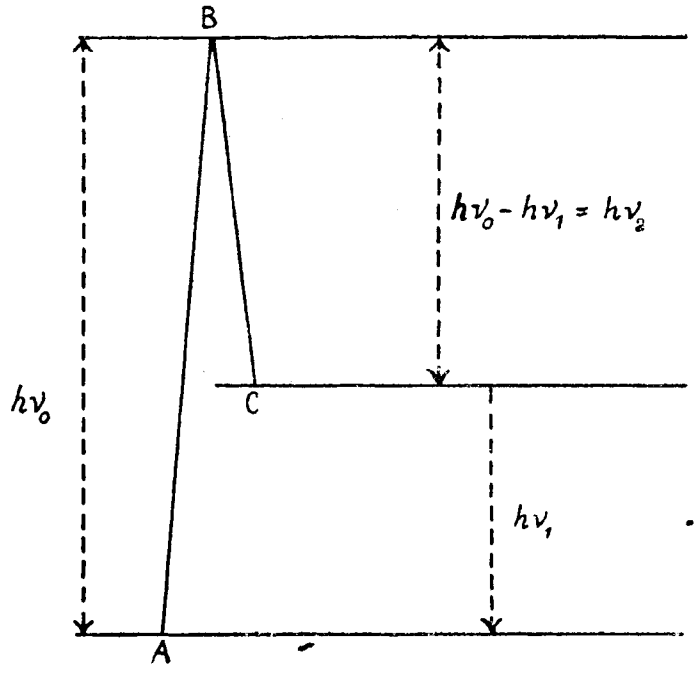
3. Negali būti abejonės, kad aktivacijos mechanizmas fosforescencijai ir fotocheminiam procesui yra tas pats, būtent ir vienu ir kitu atveju molekulė aktivuojasi absorbuodama charakteringą pasyviai molekulės būklei radiaciją dažnumo ν_0, o tasai dažnumas visais atvejais yra didesnis už dažnum ν_1, charakteringą aktingai molekulės būklei. Vadinasi, Stokes'o dėsnis vienodai galioja ir fosforescencijai ir fotocheminei reakcijai. Skirtumas čia tik tas, kad aktivuota molekulių būklė fosforescencijoje tęsiasi tam tikrą laiką, tuo tarpu kaip fotocheminėje reakcijoje

aktivuota molekulė tuojau reaguoja. Iš viso to, kas anksčiau pasakyta, išeina, kad aktivuota molekulė, pereidama į normalinę pasyvią būklę, atiduoda kvantą $h\nu_1$, vadinasi, šitas kvantas $h\nu_1$ yra ne kas kita, kaip kritinis energijos inkrementas. Bet patsai aktivacijos procesas surištas yra su absorbcija kvanto $h\nu_0$, kuris yra didesnis kalp emisijos kvantas $h\nu_1$. Kyla klausimas, kas dar rosi su energija $h\nu_0 - h\nu_1$. Stokes'o dėsnis tiesiog reikalauja, kad fosforas nušvietimo metu leistų energiją, nes kitaip išeitų kad tam tikras energijos kiekis išnyksta, o tai prieštarautų energijos išlaikymo dėsniui. Šita energija, leidžiama fosforo jo nušvietimo arba jo ekspozicijos metu, ir yra ne kas kita, kaip fluorescencijos šviesa, Vadinasi, $h\nu_0 - h\nu_1 = h\nu_2$, jeigu mes ekspozicijos metu leidžiamos šviesos dažnumą pažymėsime ženklu ν_2. Tai yra fluorescencijos charakteringa radiacija. Duotas čia fosforescencijos ir fluorescencijos aiškinimaş remiasi netik Stokes'o dėsniu, bet ir Lenard'o ir Klatt'o stebėjimais, kurie visais atvejais konstatavo žymų fosforescencijos intensingumo sumažėjimą, sustabdžius fosforo nušvietimą (arba nutraukus jo ekspoziciją).

12 piešinys atvaizduoja aprašytus čia santykius grafiškai Liniją A yra čia energijos lygmė molekulės normalinėje arba pasyvėje būklėje, o linija C yra energijos lygmė molekulės aktivuotoje būklėje. Skirtumas tarp šitų lygmių yra $h\nu_1$. Tai reiškia, kad molekulė atiduoda tokį radiacijos kvantą, kada ji iš aktingos būklės grįžta į normalinę pasyvę būklę. Bet, kad pereiti į šitą aktingą būklę, molekulė turi absorbuoti kvantą $h\nu_0$, o tasai kvantas atatinka energijos lygmei B, kuri yra dar aukštesnė už lygmę C. Vadinasi, tiesioginiai molekulė negali patekti į aktingą padėtį. Jai reikia iš pradžios patekti į, taip sakant, superaktivuotą padėtį ir paskum iš tos superaktingos padėties nudribti į aktingą padėtį. Taigi būdama pasyvėje būklėje ir absorbuodama charakteringą tai pasyvei buklei ultravioletinės radiacijos kvantą $h\nu_0$ molekulė ir pasikelia iki energijos lygmės B. Bet fosforescencijos emisijai charakteringas kvantas $h\nu_1$, todel pakilusi į lygmę B molekulė tuojau ir krinta į lygmę C. Krisdama ji atiduoda kvantą $h\nu_2 = h\nu_0 - h\nu_1$. Taigi šitas kvantas $h\nu_2$ yra fluorescencijos kvantas. Lenard'o ir Klatt'o aiškiai yra nustatytas faktas, kad visi be išimties fosfórai ekspozicijos arba nušvietimo metu leidžia šviesą, t. y. reiškia fluorescenciją. Išaiškinti šitą fenomeną kitaip, kaip 12 pieš. diagrama, negalima.

Iš viso to išeina, kad fosforescencija galima tik tokiais atvejais, kada aktivuota molekulės padėtis gali egzistuoti tam tikrą laiką. Tasai laikas gali būti ir labai trumpas ir sulyginti ilgas. Šitą laiką mes ir vadiname aktivuotos padėties persistencija.

Del šitos aktingos molekulės padėties mes turime pridurti dar štai ką. Lenard'as ir Klatt'as, be anksčiau pažymėtos viršutinės temperatūrinės ribos fosforescencijai, konstatavo dar buvimą ir žemutinės temperatūrinės ribos. Ir viena ir kita temperatūra, sustabdžius nušvietimą, tuojau išnyksta ir fosforescencija.



12 pieš.

Tarp šitų dviejų temperatūrų mes turime tarpinę padėtį, kurioje reiškiasi fosforescencija tam tikros persistencijos. Negali būti jokios abejonės, kad temperatūra kiek žemesne už žemutinę temperatūrinę ribą aktivuotų molekulių pastovumas yra toks didelis, kad atmainos, nuo kurių pareina fosforescencija, yra be galo lėtos. Todel žemiau žemutinės temperatūrinės ribos mes ir nematome jokios fosforescencijos. Antra vertus, arti nuo viršutinės temperatūrinės ribos aktivuota molekulės padėtis yra tiek

nepastovi, kad, sustabdžius nušvietimą, chemiškos atmainos, nuo kurių pareina fosforescencija, įvyksta per labai trumpą sekundos dalį, taip kad ir šituo atveju mes negalime pastebėti fosforescencijos. Bet tarp šitų dviejų ribos temperatūrų fosforescenciją galima sekti ir matuoti.

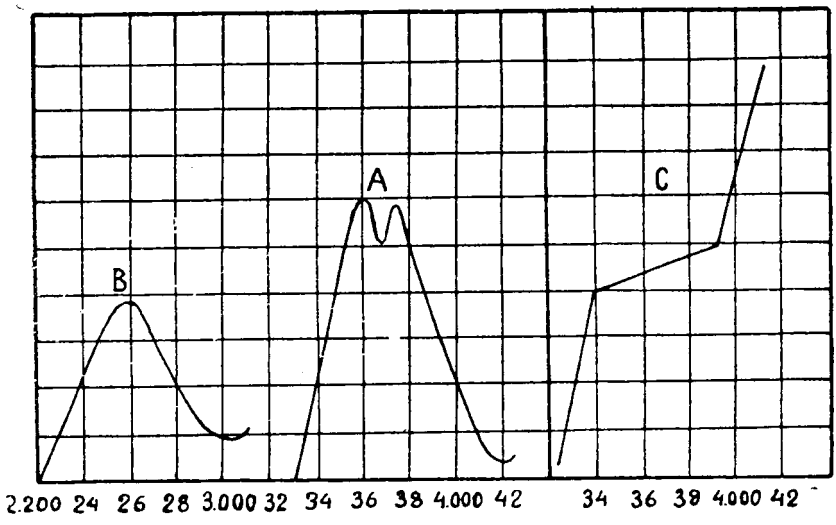
Taigi esant labai arti nuo žemutinės temperatūrines ribos, liuminescencija tuojau išnyksta, kaip tiktai nutraukiama ekspozicija, bet neišnyksta sutaupyta aktivacijos energija. Todel suprantama, kad pakėlus temperatūrą mes gauname fosforescencija. Tai yra irgi faktas, Lenard'o ir Klatt'o konstatuotas. O tarp žemutinės ir viršutinės temperatūrinių ribų, sustabdžius nušvietimą, liuminescencijos intensingumas žymiai puola, bet ta liuminescencija nesiliauja.

Taigi iš viso to aišku, kad perėjimas iš pasyvės į aktingą būklę yra susijęs su radiacijos absorbcija. Bet ta absorbcija nėra čia toki paprasta, kaip galima buvo manyti remiantis prityrimais fotochemijos srityje. Nėra tai absorbcija vieno kvanto, charakteringo aktivuotai molekulės būklei.

Bet visgi fotocheminių reakcijų srityje mes turime labai panašų aktivacijos mechanizmą, nes ir šitoje srityje molekulė aktivuojasi absorbuodama charakteringą jai ultravioletinės radiacijos kvantą $h\nu_0$. Mes jau iš fotochemijos žinome daug atsitikimų, kada reakcija įvyksta tik absorbavus molekulei daugiau kaip vieną kvantą charakteringos jai radiacijos. Kada vienas absorbuos tas kvantas verčia reaguoti keletą arba daug molekulių, tai meaiškiname tokį dalyką grandinių mechanizmo susidarymu. Bet kada reikia daugiau kaip vieno kvanto, kad molekulė reaguotų, tai galima aiškinti tuom, kad aktivacijos kvantas $h\nu_0$ yra didesnis už molekulės kritinį kvantą $h\nu_1$, nes, kaip jau mes matėme fotoliuminescencijos srityje, toksai aiškinimas remiasi faktais. Taigi iš analogijos su fotoliuminescencija mes galime prileisti, kad ir fotocheminių reakcijų srityje ekspozicijos metu reiškiasi fluofescencija, kurios kvantas $h\nu_2 = h\nu_0 - h\nu_1$, vadinasi, kad ir fotocheminių reakcijų srityje molekulė, absorbuodama charakteringą jai ultravioletinės radiacijos kvantą $h\nu_0$, pereina į superaktivuotą padėtį ir paskum krinta į aktingą padėtį, kuriai charakteringas yra kritinis kvantas $h\nu_1$, bet pasiekus šitą padėtį tuojau reaguoja. Žodžiu, ir fotocheminių reakcijų srityje absorbcija aktivuojančios radiacijos yra susijusi su fluorescencija, t. y. su emisija kvanto

$h\nu_2 = h\nu_0 - h\nu_1$. Toki fotocheminės aktivacijos interpretacija remiasi Rice'o kiekybiniais bandymais, liečiančiais fenolinių eterių sulfonaciją.

Jeigu paruošti alkoholinį anizolo tirpalą ir jau anksčiau nurodytu metodu surasti to tirpalo absorbcijos spektrą ir išreikšti jį grafiškai, tai gaunama absorbcijos kreivė A (žiūr. 13 pieš., čionai abscisėmis atidėti skaičiai, proporcingi dažnumams, o ordinatėmis tirpalo sluoksnio storumo logaritmai). Kreivė B toje pačioje diagramoje duoda anizolo absorbciją, kada anizolas iš-



13 pieš.

tirpintas stiprioje sieros rūkštyje. Visų pirma mes matome, kad absorbcija smarkiai pareina nuo tirpintuvo, būtent, mes matome absorbcijos perstumą į pusę mažesnių dažnumų, t. y. ilgesnių bangų, pereinant nuo alkoholinio tirpalo į sieros rūkšties tirpalą. Antra vertus, alkoholiniai anizolo tirpalai reiškia fluorescenciją ir tos fluorescencijos dažnumas, kuris nustatomas spektrofotometriniai, yra toks pat kaip ir dažnumas maksimumo absorbcijos anizoto tirpalo stiprioje sieros rūkštyje (absorbcijos dažnumas atatinka čionai kreivių A ir B maksimumus). Bet iki temperatūros 15° anizolo sulfonacija stiprios sieros rūkšties tirpale yra

labai lėta ir darosi pakankamai greita tik pakėlus temperatūrą iki 50°. Iš čia Rice'as padarė išvadą, kad sieros rūkštyje aktivuojasi anizolas ir aktivacijos kvantas yra lygus fluorescencijos kvantui alkoholinio anizolo tirpalo. Kadangi temperatūros pakilimas paskatina sulfonacijos reakciją, tai Rice'as manė, kad sulfonacija sieros rūkšties tirpale gali būti paskatinta ir infraraudona radiacija. Taigi paruošęs alkoholinį tirpalą ir pridėjęs prie jo sieros rūkšties, jis veikia šitą tirpalą 96 valandas gyvsidabrio kvarco lempos šviesa, kuri (šviesa) tarp ko kita pasižymi dažnumu, atatinkančiu absorbcijos bruožui A, charakteringam alkoholiniam anizolo tirpalui. Po to alkoholinis anizolo tirpalas buvo praskiestas vandeniu ir neutralizuotas bario hydroksidu. Nufiltravęs bario sulfato kritulį Rice'as ekstragavo tirpalą eteriu nepasikeitusiam anizolui nustatyti. Bet ekstrakte nebuvo rasta nei pėdsako anizolo. Antra vertus, išgarinęs tirpalą, Rice'as gavo sulfoninės rūkšties bario druską tokiam kieky, kuris atatiko paimtą anizolo kiekį. Kaip jau pasakyta, sulfonaciją galima įvykdyti ir pašildžius anizolo tirpalą stiprioje sieros rūkštyje iki 50° C ir palikus stovėti šita temperatūra iki keleto valandų. Tokio tirpalo absorbcijos kreivė C parodyta toje pačioje 13 piešinio diagramoje. Tai yra anizolo sulfo rūkšties absorbcijos kreivė. Fotocheminiu būdu paruošta sulfo rūkštis duoda tokią pat absorbcijos kreivę.

Šitie Rice'o bandymai kaip tiktai yra įrodymas didelio esminio panašumo tarp fotocheminės reakcijos ir fosforescencijos. Alkoholinis anizolo tirpalas, prie kurio pridėtas nedidelis sieros rūkšties kiekis, absorbuoja kvantą $h\nu_0$ ir tuo pačiu laiku reiškia fluorescenciją, atiduodamas kvantą $h\nu_2$. Šita fluorescencija yra kaip tiktai įrodymas aktivuotos anizolo padėties susidarymo. Kritinis aktivacijos inkrementas irgi yra vienas kvantas $h\nu_1 = h\nu_0 - h\nu_2$. Taigi, be abejo, ir fotochemijos srityje, kaip fotoliuminescencijos srityje molekulė gali būti aktivuota suteikus jai vieną kvantą aktivuojančios energijos. Bet tasai kvantas negali būti suteiktas paprastos absorbcijos procesu. Be to, mes matome, kad anizolo molekulė sieros rūkšties tirpale gali būti aktivuota radiacija mažesnio dažnumo kaip alkoholio tirpale. Bet pasiekta tokiu būdu aktivuota padėtis yra stabilizuota tuo ar kitu būdu, nes paprasta temperatūra sulfonacijos reakcija nevyksta.

Taigi ir iš fotoliuminescencijos apžvalgos ir iš fotosulfonacijos eigos mes prieiname tos pačios išvados, būtent, kad bet

kuri molekulė, eksponuota charakteringo jai dažnumo radiacijai matomoje arba ultravioletinėje spektro dalyje, absorbuoja vieną kvantą $h\nu_0$ ir pareina tokiu būdu į superaktivuotą padėtį, kuri pasižymi labai trumpu periodu. Iš tos superaktivuotos padėties molekulė grįžta į normalę padėtį, atiduodama tokį pat kvantą $h\nu_0$, kokį ji absorbavo. Bet nevisai dar išaiškintomis sąlygomis kai kada pasirodo tam tikra tarpinė padėtis tam tikros persistencijos. Tad molekulė pareina iš superaktivuotos padėties į šitą tarpinę padėtį, atiduodama vieną fluorescencijos kvantą. Jeigu tarpinė padėtis yra pakankamai stabilizuota, tai reiškiasi fosforescencija, t. y. molekulė iš tos tarpinės padėties pereina į normalę pasyvę padėtį, atiduodama vieną fosforescencijos kvantą. Bet, jeigu ta tarpinė padėtis nestabilizuota, ir pasižymi labai trumpu persistencijos periodu, tai tada mes turime chemišką reakciją. Galop, jeigu tarpinės padėties nėra, tai nėra nei fluorescencijos, nei fosforescencijos. Tad absorbuotas ultravioletinės arba matomos radiacijos kvantas $h\nu_0$ pasireiškia šilimos pavidalu, t. y. infraraudonos radiacijos pavidalu, nes molekulių srityje optiško rezonanso fenomenas nežinomas. Jeigu tarpinėje padėtyje nėra chemiškos reakcijos, tai kritinis aktivacijos inkrementas irgi atiduodamas infraraudonos radiacijos pavidalu. Dujų ir skysčių srityje niekuomet nebūna fosforescencijos, ir todel šitoms medžiagoms skirtumas tarp aktivuojančios radiacijos ir fluorescencijos radiacijos dažnumų yra nedidelis. Tai reiškia, kad tasai skirtumas yra lygus infraraudonos radiacijos dažnumui.

Tokiu būdu mes esminio skirtumo tarp fotoliuminescencijos ir fotochemiškos reakcijos nerandame. Skirtumas tik tas, kad pirmuoju atveju tarpinės padėties egzistencijos periodas gali būti itin ilgas, o antruoju atveju be galo trumpas. Bet Lenard'as ir Klatt'as parodė, kad temperatūros pakėlimu galima tarpinės padėties egzistencijos periodą sutrumpinti nuo dienų ir valandų iki mažos sekundės dalies. Antra vertus, Kovalskis parodė, kad visa eilė medžiagų, kurios reiškia tik fluorescenciją alkoholiniuose tirpaluose paprastomis temperatūromis, reiškia fosforescenciją skysto oro temperatūra. Taigi labai trumpas tarpinės padėties periodas nėra esminis dalykas nagrinėjamiems čia santykiams. Iš 13 piešinio diagramos išeina du dalyku:

1) absorbcijos perstuma pereinant nuo vieno tirpintuvo į kitą tirpintuvą, kitaip sakant absorbcijos perstuma aktivacijos metu, nes sieros rūkšties tirpale anizolas yra aktivuotas;

2) superaktivuota padėtis gali būti atsiekta dviem keliais: tiesiogine absorbcija ultravioletinės radiacijos kvanto $h\nu_0$ arba absorbcija fluorescencijos kvanto $h\nu_2$, kada molekulė yra reaktingoje padėtyje, vadinasi, kada jai suteiktas jau kritinio inkremento kvantas $h\nu_1$, nes $h\nu_0 = h\nu_1 + h\nu_2$.

Taigi išeina, kad aktivacijos kvantą $h\nu_1$ galima surasti nustačius spektrofotografiniu metodu charakteringos radiacijos dažnumo ν_0 absorbciją ultravioletinėje dalyje, iš vienos pusės, ir fluorescencijos dažnumą ν_2 iš kitos pusės. Tokiu būdu mes ir pereiname nuo fotocheminių reakcijų prie radiacijos teorijos. Iš tikrųjų, 13 pieš. diagrama aiškiai rodo, kad Planck'o konstanta h, padauginta į absorbcijos dažnumų skirtumą alkoholiniam anizolo tirpale (kreivė A) ir anizolo tirpale sieros rūkštyje (kreivė B) duoda kaip tik aktivacijos kvantą $h\nu_1 = h(\nu_0 - \nu_2)$.

Pažymėsime tam tikros monomolekulinės reakcijos konstantą ženklu k_1 ir kritinio inkremento tos molekulės dažnumą ženklu ν_x . Tad, kaip jau mes anksčiau matėme, mes galime parašyti tokią lygtį:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{Nh\nu_x}{RT^2} .$$

Jeigu šita monomolekulinė reakcija yra grįžtamoji, tai pažymėję atžagarines chemiškos reakcijos greitumo konstantą ženklu k_2 ir reakcijos produkto kritinio inkremento dažnumą ženklu ν_y mes turėsime panašią lygtį:

$$\frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{Nh\nu_y}{RT^2}$$

Atėmę nuo pirmosios lygties antrąją lygtį mes gausime:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{d\ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{d\ln K}{dT} = \frac{Nh(\nu_x - \nu_y)}{RT^2}$$

Kadangi pagal van't Hoff'ą $\frac{d\ln K}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}$ tai $Q_v = Nh(\nu_x - \nu_y)$

Tai yra reakcijos šilima, o K reiškia nagrinėjimos reakcijos pusiausviros konstantą. Gauti čia santykiai galioja tik tada, jeigu

prileisime, kad pusiausviros padėtyje nėra skirtumo tarp aktivuotų reaguojančių molekulių ir aktivuotų molekulių, kurios yra reakcijos produktas. Vadinasi, mes galime apskaityti tos ar kitos reakcijos šilimą, jeigu mes nustatysime kritinių inkrementų dažnumus reaguojančiai molekulei ir tos molekulės produktui, o tuos kritinius dažnumus, kaip jau parodyta, mes galime surasti matuodami absorbciją ultravioletinėje srityje ir fluorescencijos emisiją. Žodžiu kritinius inkrementus mes galime pakeisti fotocheminiais kvantais. Taigi, pažymėję reaguojančios molekulės fotocheminį kvantą $h\nu_r$ o reakcijos produkto $h\nu_0$, mes turesime $Q_r = Nh(\nu_r - \nu_0)$.

Monomolekulinės fotocheminės reakcijos pavyzdį duoda ozonizacija, t. y. perėjimas deguonio į ozoną (grįžtamoji reakcija). Deguonis absorbuoja ultravioletinės bangas $185\mu\mu$ arba $\nu_0 = 1{,}622.10^{15}$, o ozonas absorbuoja ultravioletines bangas $250\mu\mu$ arba $\nu_r = 1{,}2.10^{15}$. Taigi ozonizacijai

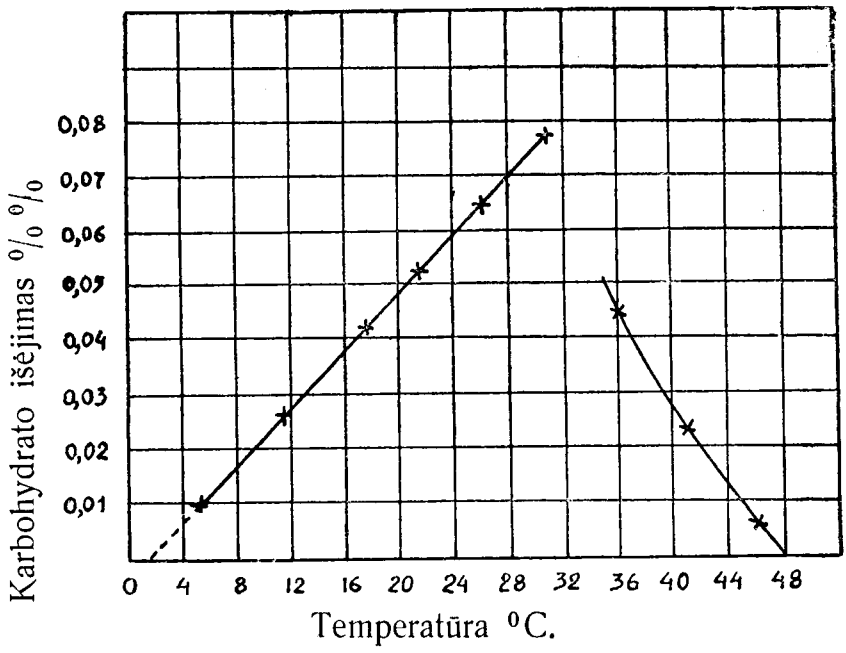
$$Q_v = Nh(1{,}622.10^{15} - 1{,}2.10^{15}) =$$

$$= \frac{6.10^{23}.4{,}22.10^{14}.6{,}55.10^{-27}}{4{,}19.10^{7}} = 393(0 \text{ kolorijų.}$$

Tai yra šilima, absorbuojama pereinant vienai molekulei deguonio į ozoną. Toks pat rezultatas gaunamas ir kalorimetriniais matavimais.

Bet jau mes matėme, kad paprastu infraraudonos radiacijos absorbcijos procesu molekulė negali įsigyti reikalingo jos aktivacijai kritinio kvanto. Taigi reikia šiaip ar taip išaiškinti aktivacijos mechanizmą, kada veikia infraraudona radiacija. Šitą problemą Baly stengėsi išspręsti, pasiremdamas Liverpool'io fiziko-chemiko Hood'o tyrinėjimais, liečiančiais karbohdiratų fotosintezę ir tos fotosintezės temperatūrinį koeficientą. Hood'ui pasisekė gauti karbohidratą iš anglio rūkšties, tyraus nikelio karbonato akyvaizdoje. Nikelio karbonatas suspenduojamas vandeny, palaikomas suspensijoje anglio rūkšties srove ir nušviečiamas tam tikrą laiką volframo lempa. Šitie bandymai buvo atlikti prie įvairių temperatūrų nuo 5 iki 46°C. Labai svarbu tinkamai paruošti nikelio karbonatą. Tyras vanduo prisotinamas anglio rūkštimi, į tą vandenį įleidžiami du elektrodai iš nikelio ir toks vanduo elektrolizuojamas. Anodo srityje susidaro žalias

nikelio karbonatas. Jis surenkamas ant filtro, vanduo prašalinamas spaudžiant jį tarp filtravimo popierio sluoksnių, paskum jis džiovinamas temperatūra 100°C. ir galop kaitinamas apie 30 min. temperatūra 140°. Tokiu būdu gaunami žali milteliai, kurie dar praleidžiami per sietą su 100 akyčių ant 1 cm². Prasijotas tokiu būdu nikelio karbonatas eksponuojamas dar baltai šviesai. Ekspozicija tęsiasi apie 18 valandų. Taip aktivuotas nikelio karbonatas reikia tuojau pavartoti bandymui. 14 pieš. rodo, kaip pa-



14 pieš.

reina karbohidrato išėjimas nuo temperatūros. Tasai išėjimas yra linijinė temperatūros funkcija tarp 5° ir 31°. Taigi išėjimo temperatūrinis koeficientas čia gan didelis, tuo tarpu kaip paprastai fotocheminėse reakcijose tasai temperatūrinis koeficientas nesiskiria nuo vieneto. Kylant temperatūrai aukščiau kaip 31°, kaip rodo 14 pieš. išėjimas karbohidrato smarkiai mažėja ir temperatūra 48° darosi lygus 0.

Praeitame § jau mes matėme, kad balta šviesa neveikia anglio rūkšties vandens tirpaluose. Taip pat mes žinome, kad

nudažytų paviršių, sakysime, chlorofilo adsorbuota anglio rūkštis nereaguoja patamsyje, bet reaguoja, apšviesta ir duoda karbohidratus.

Iš čia tenka padaryti tokias išvadas:

1) nikelio karbonatas adsorbuoja CO_2 ir tokiu būdu dalinai aktivuoja šitą medžiagą ir suteikia jai sugebėjimo absorbuoti matomąją šviesą;

2) bet absorbcija dar nesuteikia CO_2 molekulėms sugebėjimo reaguoti matomosios šviesos įtakoje. CO_2 molekulės reaguoja tik tada, jeigu atatinkamai pakelti temperatūrą. 14 piešinio kreivė sako, kad reaguojančių molekulių skaičius yra proporcingas temperatūrai.

Visa tai reiškia, kad adsorbcijos procesas pradeda CO_2 molekulių aktivaciją. Bet ta aktivacija užbaigiama šilimos suteikimu, t. y. infraraudonos radiacijos absorbcija.

Panašiai eina ir sulfonacijos reakcija (žiūr. 13 pieš.). Tirpindami anizolą stiprioje sieros rūkštyje mes dalinai aktivuojame anizolo molekules. Bet šita aktivuota padėtis tuo ar kitu būdu stabilizuota, nes paprastomis temperatūromis nesusidaro sulforūkštis pagal reakciją:

$$C_6H_5.O.CH_3+HO.SO_2.HO=C_6H_4.HOSO_2.O.CH_3+H_2O.$$

Šita reakcija įvyksta tik pakėlus temperatūrą, sakysime, iki 50°, t. y. suteikus sistemai tam tikrą infraraudonos radiacijos kiekį.

Kame gi čia dalykas? Negali būti jokios abejonės, kad anizolas, tirpdamas sieros rūkštyje, sudaro iš pradžios su rūkšties molekulėmis kompleksinį junginį. Kitaip sakant, mes čia turime solvacijos procesą, t. y. komplekso reaguojančios molekulės su tirpintuvu susidarymą (žiūr. prof. V. Čepinskis, Elektroninė valentingumo teorija, 6 §, 86, 87 puslap.). Taigi, sudarydama kompleksą reaguojanti molekulė aktivuojasi. Jog ir ionizacija vandeny arba kitam didelės dielektrinės konstantos tirpintuve, kaip mes šiandien gerai žinome, yra tokios solvacijos išdava, o ionai yra ypatingai aktinga atomų ir molekulių padėtis.

Adsorbcijos procesas yra adsorbuojančios medžiagos paviršutinio atomų sluoksnio ir adsorbuojamų molekulių elektromagnetinių laukų tarpusavio veikimo išdava (žiūr. 7 §, Langmuir'o teorija). Taigi negali būti abejonės, kad ir adsorbcijos

procesas veda prie kompleksų susidarymo. Vadinasi, CO_2 surdaro tam tikrą kompleksą su nikelio karbonatu. Belieka tik išaiškinti aktivacijos mechanizmą, susidarant kompleksui ar solvacijos, ar adsorbcijos keliu, ir tokio komplekso stabilizaciją. Paprastai kada dvi molekulės jungiasi tarp savęs, tai junginys bus pastovus, jeigu susijungimo reakcija vyksta laisvos energijos mažėjimo kryptimi, vadinasi, su šilimos paliuosavimu. Tada susidaro pastovesnė sistema kaip reaguojančios medžiagos. Pavyzdys: anilino chloridas.

Bet yra ir kitas kompleksų susidarymo būdas. Sakysime, dvi molekulės A ir B jungiasi tarp savęs taip, kad molekulės B energijos turinys didėja sąskaiton molekulės A energijos. Tai būtų izoterminis energijos perkėlimas nuo vienos molekulės į kitą. Prileisime, kad molekulė B tokiu būdu sąskaiton energijos molekulės A įsigyja kritinį energijos inkrementą. Tad komplekse AB molekulė bus aktivuota ir tuo pačiu laiku šita aktivuota molekulės B padėtis bus stabilizuota, nes molekulė bus ne laisva, o surišta su A, ir todel negali reaguoti. Kad šitas energijos perkėlimo procesas būtų izoterminis, reikia prileisti, kad molekulė B įsigyja kritinį inkrementą sąskaiton rotatorinės molekulės A energijos (molekulės A sukimosi energijos). Taigi aišku, kad ne bet kurios molekulės gali sudaryti panašius kompleksus. Čia turi būti išpildyta sąlyga, kad vienos molekulės kritinis inkrementas būtų įsigytas antros molekulės rotatorinės energijos sąskaiton, nes tik tokiomis sąlygomis kompleksas bus pakankamai pastovus.

Priimdami šitą Baly hypotezę del aktivacijos mechanizmo mes suprasime, kodel negalima gauti laisvos aktivuotos molekulės B vien tik radiacijos absorbcija Reikės dar suteikti tam tikrą infraraudonos radiacijos kiekį, kad padengti molekulės A rotatorinės energijos nuostolį, nes tik padengus šitą nuostolį mes gausime molekulę B laisvoje būklėje ir aktivuotoje padėtyje. Toki molekulė tuojau reaguos. Šiandien yra pakankamai pagrindo manyti, kad rotatorinė molekulių energija yra infraraudonos radiacijos šaltinis, ir todel tos rotatorinės energijos nuostolis ir galima padengti infraraudona radiacija. Antra vertus, tamsios arba termiškos reakcijos yra reakcijos izoterminės įtakoje tos pačios temperatūros infraraudonos radiacijos kaip ir reaguojančios sistemos temperatūra.

Tokiu būdu darosi suprantama aprašyta anksčiau sulfonacijos reakcija (žiūr. 13 pieš). Anizolo molekulė sudaro iš pradžios kompleksą su sieros rūkšties molekule ir aktivuojasi sieros rūkšties molekulės rotatorinės energijos sąskaiton. Bet šitame komplekse aktivuota anizolo molekulės padėtis yra stabilizuota, nes anizolo molekulė yra surišta. Pašildžius šitą kompleksą- t. y. suteikus infraraudoną radiaciją, mes atstatysime rotatorinę sieros rūkšties energiją, grąžinsime tokiu būdu sieros rūkšties molekulę į normalinę energijos lygmę ir paliuosuosime nuo ryšių aktivuotą anizolo molekulę. Tad anizolo molekulė tuojau ir reaguos su sieros rūkšties molekule. Taip pat suprantama darosi ir fotosinteze nikelio karbonato įtakoje ir tos fotosintezes sulyginti aukštas temperatūrinis koeficientas. CO_2, nikelio karbonato adsorbuojama, sudaro su nikelio karbonatu kompleksą, aktivuojasi sąskaiton nikelio karbonato rotatorinės energijos, bet pasilieka surišta su nikelio karbonatu. Žodžiu, adsorbcijos procesas aktivuoja CO_2 molekul,ę bet tuo pačiu laiku ir stabilizuoja jos padėtį. Kaip rodo 14 pieš. diagrama, karbohidrato išėjimas temperatūra $1,2^0$ yra lygus O. Vadinasi, šita temperatūra ir žemiau aplamai nėra karbohidratų fotosintezes. Kylant temperatūrai, infraraudona radiacija atstato rotatorinę nikelio karbonato energiją ir paliuosuoja nuo ryšių aktivuotą CO_2 molekulę, kuri tuojau ir reaguoja. Juo aukštesnė temperatūra, juo daugiau tokių aktivuotų molekulių pasiliuosuoja, ir todel karbohidrato išėjimas didėja, vadinasi reakcijos greitumas didėja. Galop pasiekiama temperatūros pakėlimu tokia padėtis, kada visos CO_2 aktivuotos molekulės pasiliuosuoja, ir tada mes gauname maksimalinį karbohidrato išėjimą ir turime maksimum reakcijos greitumą. Kaip rodo 14 pieš. diagrama, tatemperatūra yra 31^0. Kylant temperatūrai dar aukščiau, karbohidrato išėjimas smarkiai puola, vadinasi reakcijos greitumas puola ir tasai greitumas darosi lygus nuliui pasiekus temperatūrą 48^0. Taigi mes ir fotosintėzėje turime dvi temperatūros ribas: žemutinę $1,2^0$ ir viršutinę 31^0, kuriose ribose kompleksas, CO_2 ir nikelio karbonato pasižymi tam tikru pastovumu. Taigi tik šitose temperatūros ribose ir galima kalbėti apie molekulių CO_2 aktivaciją. Virš 31^0 negali susidaryti kompleksas, ir todel negali būti pirmojo CO_2 molekulės aktivacijos etapo, o žemiau temperatūros $1,2^0$ kompleksas susidaro ir yra tiek pastovus, kad infraraudona radiacija nesugeba atpalaiduoti aktivuotos molekules CO_2.

Įdomus tai dalykas, kad ir gyvuose augaluose, peržengus tam tikrą temperatūrą, karbohidratų sintezė mažėja, ir temperatūrinis koeficientas fotosintezės žaliuose lapuose yra beveik toks pat kaip ir fotosintezėje nikelio karbonato įtakoje. Pirmuoju atveju tas temperatūrinis koeficientas yra 1,6, o antruoju 1,54 (tai reiškia, kad pakilus temperatūrai 10^0, fotosintezės greitumas didėja 1,5—1,6 sykius).

Ir sulfonacijos reakcija pasižymi žemutine ir viršutine temperatūros ribomis ir tik tose ribose šita reakcija galima infraraudonos radiacijos įtakoje.

Priėmę išdėstytą čia hipotezę, mums bus suprantami ir visi fotoliuminescencijos ypatumai, ir nepaprastas panašumas fotoliuminescencijos fotocheminėms reakcijoms, sakysime, sulfonacijos reakcijai arba fotosintezei, ir galop Lenard'o, Klatt'o ir kitų tyrinėtojų konstatuotas faktas, kad fosforų aktivacijos bangos yra ilgesnės už fosforogenų laisvoje būklėje aktivacijos bangas. Kadangi anizolo aktivacijos banga sieros rūkšties tirpale yra ilgesnė už alkoholio tirpale ir kadangi sieros rūkšties tirpale mes turime anizolo ir sieros rūkšties kompleksą, tai iš analogijos mes galime prileisti, kad fosforogenas sudaro su kietu tirpintuvu kompleksą ir todel turi vietos absorbcijos perstuma į ilgesnių bangų pusę. Mes jau žinome, kad šitas kompleksas yra pakankamai pastovus tiktai tam tikrose temperatūros ribose. Virš tam tikros temperatūros nebėra fosforescencijos, ir čia mes turime skirtumą su fotosinteze, nes pasiekus viršutinę temperatūros ribą fotosintezėje mes turime maksimalinį reakcijos greitumą. Žemiau tam tikros temperatūros irgi nėra fosforescencijos, kaip nėra chemiškos reakcijos. Bet ir vienu ir kitu atveju infraraudona radiacija suskaldo kompleksą, atpalaiduoja aktivuotas molekules, ir todel mes infraraudonos radiacijos įtakoje gauname arba fosforescenciją arba chemišką reakciją. Del fosforescencijos tai jau seniai žinomi faktai, o del chemiškų reakcijų mes turime tuos pačius faktus sulfonacijos ir fotosintezės reakcijose. Taigi ir fosforescencijoje pirmas aktivacijos etapas yra komplekso susidarymas iš fosforogeno ir kieto tirpintuvo. Fosforogenas aktivuojasi tirpintuvo rotatorinės energijos sąskaiton. Infraraudonos radiacijos kvantas, suteiktas šitam kompleksui, atstato rotatorinę tirpintuvo molekulių energiją ir tokiu būdu nutraukia ryšius tarp fosforogeno ir tirpintuvo molekulių, ir paliuosuoja aktivuotas fosforogeno

molekules. Tos molekulės grįžta tada į normalines padėtis, atiduodamos fosforescencijos kvantą. Kada susidaro toks kompleksas, tai net ir tada, kada tas kompleksas absorbuoja ultravioletinės radiacijos kvantą $h\nu_0$, jis pasilieka pastovus. Pavyzdys: fluorescencija benzaldehido tirpalo stiprioje sieros rūkštyje. Čia mes turime kompleksą. Tasai kompleksas absorbuoja charakteringą benzaldehidui ultravioletinį kvantą, ir vienok reakcijos tarp benzaldehido ir sieros rūkšties nėra. Tą patį mes matėme ir su anizolu. Anizolo tirpalas alkoholyje net ir tada, kada prie to tirpalo pridėta sieros rūkšties, reiškia fluorescenciją, bet anizolas tokiomis sąlygomis su sieros rūkštimi nereaguoja.

Iš viso to galima padaryti dar vieną labai svarbią išvadą. Šio skyriaus 4, 5 ir 6 §§ mes matėme, kad jeigu reakcijos mišinys paliuosuotas nuo priemaišų pėdsakų, chemiška reakcija nevyksta. Atsiminkime vandens garų pėdsakų reikšmę visai eilei chemiškų reakcijų, kaip tai įrodė Baker'is. Iš čia galima padaryti išvadą, pakankamai pamatuotą faktais, kad aplamai termiškos reakcijos nevyksta be katalizatorių. Vadinasi, be katalizatorių negali būti molekulių aktivacijos. Todel suprantama, kad vien radiacijos absorbcijos procesu negalima tiek aktivuoti molekulių, kad jos reaguotų. Reikalinga dar katalizatoriaus intervencija. Bet tasai katalizatorius turi būti ypatingos rūšies, nes sudarydamas kompleksą su reaguojančia molekule jis turi suteikti tai reaguojančiai molekulei kritinį energijos inkrementą. Visais tokiais atvejais galioja lygtis $h\nu_0 = h\nu_1 + h\nu_2$. ν_0 yra dažnumas, charakteringas pasyvei molekulės būklei, ir šito dažnumo radiacija yra ultravioletinė arba matoma radiacija. $h\nu_1$ yra kritinio inkremento kvantas. Aktivuota šituo kritiniu inkrementu molekulė absorbuoja dar charakteringą jai dažnumą ν_2. Tai yra fluorescencijos kvantas. Fosforescencijos ir chemiško aktingumo būtina sąlyga yra tas fluorescencijos kvantas. Jeigu aktivacijos metu nepasireiškia fluorescencija, tai nebus nei fosforescencijos nei chemiškos reakcijos.

Iš šio skyriaus 4, 5 ir 6 §§ mes žinome, kad ta pati reakcija įvairiuose mediumuose reikalinga yra įvairių katalizatorių. Ilgą laiką šitas faktas buvo nesuprantamas. Prileisdami tai pačiai molekulei įvairias aktingumo padėtis įvairiuose tirpaluose, darosi visai suprantamas ir įvairių katalizatorių reikalas toms molekulėms aktivuoti.

Sutraukdami visa tai, kas čia pasakyta apie fotoliuminescenciją, fotochemines reakcijas ir termiškas reakcijas, mes galime dalykų stovį trumpai išreikšti taip. Kaip ir fotochemijos reakcijų srityje, taip ir termiškų reakcijų srityje molekulė turi absorbuoti kvantą $h\nu_1$ charakteringos jai radiacijos, kad ji taptų reaktinga. Bet šito molekulė negali padaryti paprastu absorbcijos procesu ir įsigijusi šitą kritinio inkremento kvantą ji nevisuomet reaguoja. Aktivacija molekulės vyksta dviem etapais: molekulė sudaro kompleksą su katalizatorium ir įsigyja tokiu būdu kritinį energijos inkrementą. Vadinasi, molekulės aktivacijai būtinai reikalingas katalizatorius. Antras etapas yra infraraudonos radiacijos absorbcija, kuri atstato katalizatoriaus rotatorinės energijos nuostolį, paliuosuoja tokiu būdu aktivuotą molekulę iš komplekso ir duoda jai progos reaguoti. Čia dar galima paklausti, ar, sakysime, CO_2 molekulė, adsorbuota nikelio karbonato ir nušviesta matomos šviesos, galutinai aktivuojasi pasilikdama komplekse, ir infraraudona radiacija paliuosuoja jau galutinai aktivuotą molekulę, ar molekulė CO_2, paliuosuota infraraudonos radiacijos iš komplekso, galutinai aktivuojama matomos šviesos kaip tik tuo momentu, kada ji pasiliuosuoja iš komplekso. Faktai, tiesa, nepergausingi, tarytum remia tą nuomonę, kad adsorbuota molekulė CO_2, nušviesta, galutinai aktivuojasi, ir kad infraraudona radiacija paliuosuoja jau visai aktivuotą molekulę.

Tai toki yra dabarties chemiško aktingumo radiacijos teorijos padėtis. Visai įrodytu reikia laikyti kritinį aktivacijos kvantą, o del paties mechanizmo, kuriuo tas kvantas sistemai suteikiamas, mes turime Baly hipotezę. Ji neišsprendžia problemos, bet daro bent suprantamu apsilenkimus su Einstein'o fotocheminio ekvivalento dėsniu termiškų reakcijų srityje. Bet, kaip fotochemijos srityje Einstein'o dėsnis tapo tikriausiu kelrodžiu, nepaisant to, kad iš pradžios buvo žinoma tik pora atsitikimų, atatinkančių šitą dėsnį, taip galima tikėtis, kad ir termiškų reakcijų srityje tasai dėsnis suteiks galimybės interpretuoti įvairias įvairiausias termiškas reakcijas vienu principu ir prašalinti daugybę visokių prieštaravimų, su kuriais mes susiduriame termiškų reakcijų srityje.

Chemiško aktingumo radiacijos teorija yra kvantų teorijos taikinimas chemiškoms reakcijoms. Mes esame tik pačioje tokio taikinimo pradžioje. Tikėsime, kad ir chemijos srityje kvantų teorija pasirodys toki pat vaisinga, koki ji pasirodė fizikos srityje.

Dalykų ir vardų rodyklės

Skaitmenimis pažymėti puslapiai.

A.

Absorbcijos spektrai 176
Acree 85, 88, 89
Adsorbuotas sluoksnis 107—108
Adsorbcija 113—118, 142—146
Adsorbcijos (katalizės) teorija 127
Akomodacijos koeficientas 137, 138 142—144
Aktininės molekulės 174
Aktinininiai spinduliai 167
Aktinometras 177, 178, 181
Aktivacija 227—229, 257, 258, 260, 268 269, 271, 272
Alyvų filmai 157 – 160
Anderson'as 178, 179, 208
Antropov'as 126
Armstrong'as 119, 120, 155, 179, 187
Arrhenius 22, 51, 77, 81, 85, 228, 237, 238
Arrhenius'o hypotezė apie aktingą ir pasyvę molekulių padėtį 47—48
Arrhenius'o-van't Hoff'o formulė 47
Asimiliacijos procesas augaluose 173, 212—216
Atslūgimas 92
Autokatalizė 92—94
Autooksidacija 97
Avogadro skaičius 189, 236
Azoto fiksavimas 129—131

B.

Bain Mc. 88
Baker'is 76, 194, 221
Baly 175, 176, 193, 195, 198, 201, 214, 215—217, 229, 240, 243, 253, 255, 265, 268, 272
Bancroft'as 211
Barker'is 193, 195, 198, 201
Baudisch 215
Bayer'is 215
Beckmann'as 250
Becquerel'is 179, 180
Beer'o dėsnis (šviesos absorbcijos dėsnis) 174, 175, 182
Bercelius 77
Berthelot'as 56—59, 66, 67, 214
Bigelow'as 94
Bodenstein'as 123—125, 152—154, 185, 187, 191, 192, 194—197, 199 – 201 203
Bodlaender'is 125
Bohuski 9
Bohr'as 231, 232, 234, 236
Bolometras 240
Boltzmann'o principas 233, 237
Boulangė 66
Bragg'as William'as 159
Braun'as 111
Bredig'as 81, 82, 85, 91, 97, 113—117, 119, 121
Brown'as 118, 119
Bruner'is 10, 11, 12, 115, 185, 208
Bunsen'as 43, 56, 59—61, 63—65, 176—178, 180, 193, 195, 197
Burgess'as 193
Butlerov'as 214

C.

Cary Lea 211
Chapman'as 193, 195, 196, 199
Charakteringa radiacija 228
Chemoliuminescencija 168, 169

Cheminė heterogeninės katalizės teorija 126
Chlorofilas 212, 213
Christiansen (neigiamos katalizės teorija) 98, 99
Ciamicianas 217
Clapeyron'o lygtis 138
Clark'as 210
Clausius 67
Coblentz'as 244, 253
Coehn'as 195, 200, 221
Coleman 88
Crooks'as 241
Cruikshank'as 43

Č.

Čepinskis 68, 79, 206

D.

Dawson'as 83, 84. 87
Degimo bangos greitumas 60—62
Degimo spaudimas 62—64
Degimo temperatūra 56—59
Dekolorizacija 108
Denham'as 116, 119
Deprez 65
Detonacija 67
Devaux 157, 158
Dhar'as 216
Diaktininės molekulės 174
Diferencialinis absorbcijos stebėjimo metodas 244—246
Difuzijos konstanta 3, 4, 5, 8
Dixon'as 66, 75, 76
Dluska 185
Draper'is 173, 176, 181—183
Drugio reakcijos 92
Dualistinė katalizės teorija 84—90
Dulong'o ir Petit'o dėsnis 251

E.

Easterman'as 137, 138
Eder'is 179
Egerton'as 137
Eggert'as 206, 207
Einstein'as 171, 172, 186, 187, 188, 191, 192, 197, 198-200, 202, 203, 206, 219, 228, 250, 251, 255
Einstein'o fotocheminio ekvivalento dėsnis 48, 231-236
Ekspozicija 205
Ekstinkcijos koeficientas 176
Elektrocheminė (katalizės) teorija 127, 128
Elektroliuminescencija 169
Elektromagnetinio lauko likučiai (klajus elektromagnetinis laukas) 157
Elisafov'as 122
Elster'is 170
Enolinė forma 37, 87
Enzimos 16, 17, 113—120

F

Falk'as 100
Faraday'us 127, 163, 186
Federlin'as 39
Fehling'o tirpalas 214
Fick'o dėsnis 3
Fiksavimas 205
Filmai (atominiai ir molekuliniai) 145—149
Fink'as 153, 154
Fischer'is Emil 214
Fluorescencija 168, 255, 256, 258, 263, 271
Fosforogenas 270
Fosforescencija 168, 255, 256, 257, 259, 262, 263, 270, 271
Fotocheminė ekstinkcija 176
Fotocheminio ekvivalento dėsnis 186-192
Fotocheminių reakcijų temperatūrinis koeficientas 184, 185
Fotocheminių reakcijų tipai 182, 183
Fotocheminių reakcijų laipsnis 183, 184
Fotochemiška akcija 166
Fotoelektrinė celė 170, 171
Fotoelektrinis efektas 169, 170
Fotoelektrinis slenksnis 171
Fotogalvaninės celės 179, 180, 181
Fotografinis procesas 203—207
Fotoliuminescencija 168, 255, 256, 260, 262

Fotosinteze 212, 270
Fotostacionarinė padėtis 218, 219
Fourier'as 4
Fraenkel'is 81,82
Frank'as 191
Fresnel'is 173. 250
Freundlich'as 108, 110, 113, 120
Frey 165
Friedel'is 80
Fulhame 75
Fulminatai 74

G.

Geitel'is 179
Gernez'as 108, 109
Gibbs'as 117, 157
Goldschmidt'as 89
Griffith 101, 104
Grotthuss'as 173, 176, 181—183

H.

Haber'is 126, 129—131, 252—254
Halban'as 239
Hallwachs'as 170
Hardy 159
Harkins 157
Haskel'is 5, 6, 7
Heilbron'as 214
Helier 59
Henry 34, 222, 253, 254
Herschel'is 240
Hertz'as 137, 169, 170
Herzog'as 115
Heterogeninė katalizė 106—128
Heterogeninė kinetika (Langmuir'o teorija 133—144, 149—156
Holleman'as 36
Homogeninė katalizė 75—105
Hood'as 265
Hudson'as 120, 155, 214

I.

Indukcijos periodas 42, 43, 92, 193
Infraraudona radiacija 240
Inhibicija (fotocheminių reakcijų) 222
Inkubacija 92
Inversija (cukraus) 17—19
Invertazė 120, 121, 155

J.

Jeans 235
Jones 101, 244
Joubert'as 53
Jung'as 195, 200

K.

Kapiliaringumo (paviršiaus įtempimo) chemiška teorija 156—160
Katalazė 17, 113, 114
Katalizatorius 16
Katalizatorių nuodai (mechaniška teorija) 145—148
Katalizė 16, 17, 75—106
Katodoliuminescencija 169
Kellermann'as 192, 194
Kendal'is 87
Keto-forma 37, 87
Kistiakovsky 222
Klatt'as 256, 258, 259, 260, 263
Knudsen'as 137, 138
Koenig'as 26
Komplikacijos (reakcijų) 32—42
Kontakto procesas 123—125
Köppen'as 125
Kovalski 263
Kraft'as 80
Kranendieck'as 153
Kristalizacija 107—121
Kritinės energijos inkrementas 220, 221, 228, 239, 258, 265, 272
Kurlbaum'as 250
Kvantų hypotezė 186, 189

L.

Laktazė 119, 120, 155
Lamberth'o dėsnis (šviesos absorbcijos dėsnis) 174
Langley 240, 241
Langmuir'as 127, 133—144, 145—160 163, 202, 205
Laplace 156
Lapworth 37, 83, 85, 89, 101
Larmor'as 27
Lebedev'as (radiacijos spaudimas) 231, 241

Le-Blanc 198
Le-Chatelier 56—58, 65, 67
Leimbach'as 197
Lenard'as 170, 172, 256, 258 260, 263
Lescoeur 164
Lewis G. N. 164, 239
Lewis W. Mc. 79, 80, 101, 104, 120 231, 236, 239, 252
Lindemann'as 2.9, 251—253
Liuminescencija 168, 255
Luther'is 187, 219
Lyditas 74

M.

Mac-Mahon'as 193
Mallard'as 57—59, 66, 67
Manchot'as 155
Marcelin'as 49, 238
Mark'as 107, 108
Marshall'is 202
Maxwell'is 134, 135, 190
Melinitas 74
Mellor'is 194
Mendeliejev'as 9
Menšutkinas 78
Metodai reakcijos greitumui sekti 43, 44
Meyer'is 45, 59
Michelson'as 90, 61
Millikan'as 172
Molekuliniai skysčių sluoksniai 157—160
Moll'is 241, 243
Monomolekulinės reakcijos 16—21
Morse 139, 140
Moseley 172
Mueller'is 95
Mueller von Berneck 116, 117
Muilinimas (esterių) 23—24

N.

Nacken'as (kristalizacijos greitumas) 109, 110
Neigiama katalizė 94—96
Nelson'as 100, 121
Nernst'as 79, 116, 199, 200—202
Nernst'o difuzijos teorija 6, 8, 11, 12, 107, 240
Neutralių druskų efektas 84—86
Newton'as 158
Nitroceluloza 73
Nitroglicerinas 73
Noddack'as 199, 202, 206, 207
Norrisch 78
Noyes 8, 9, 25, 26, 106, 116
Nuodai (katalizatorių) 121, 122
Nuoseklios reakcijos (reakcijų grandinės) 37 40

O.

Oberer'as 115
Oeholm'as 5—8
Ohlmer'is 152, 154
Ostwald'as 22, 77, 89, 90, 94, 95, 102,
Otto 165
Ozonizacija 265

P.

Panchromatinės plokštelės 206
Parakas (paprastas) 72
Pease 165
Perrinas 50, 185, 231, 236, 239
Persistencija (fosforescencijos) 256, 259, 263
Perstumos teorija 101—104
Pickard'as 110
Pictet'as 52
Pikrino rūkštis 74
Pinnow'as 38
Planck'as 54, 172, 186, 189, 231, 235, 236, 264
Plotnikov'as 184, 223, 224
Poliarinė katalizės teorija 79—80
Poveikimas (šviesos) 222—224
Powis 83
Pradžios sąjudis 42
Price 39
Promotoriai (talkininkai) 122, 23
Pseudo-monomolekulinės reakcijos 28, 29, 33
Pyroksilinas 71

R.

Radiatoriai 167
Radioaktingos transformacijos 40—42
Radioliuminescencija 169

Radiometras, 177, 178
Rayleigh'is 157, 235
Reakcijos laipsnis 29—31
Reakcijos tarpfazinėse plokšmėse 162—165
Reakcijų grandinės 191, 192
Reakcijų spaudimo ribos 55
Reicher'is 22, 23, 24
Relaksacijos laikas 134—135
Rice'as 238, 261, 262
Rigollot'as 180
Riškinimas 2 5
Robinson'as 178, 179, 208
Roentgenas 53, 170
Roscoe 43, 176, 177, 193, 195, 197
Rossignol Le 130
Rottmund'as 53
Rubens'as 250
Rumkorf'as 63
Russel'is 194
Rutherford'as 40, 42

S.

Sanyal'as 216
Schimper'is 215
Schultze's taisyklė 155, 156
Sensitizacija (optiška) 206, 207, 208, 212
Senter 85, 121
Sievert'as 165
Singer'is 38
Skrabal'is 38, 50, 51
Skysčių paviršiaus struktūra 160—162
Slaptas vaizdas 205, 206, 208, 209
Slenksnio potencialas 171
Snethlage 85
Soddy 40, 42
Soliarizacija 205
Solvacija 111
Sosman'as 163
Spaudimo įtaka į reakcijos greitumą 53—55
Spindulių likučiai 250
Spring'as 53
Sprogimo banga 56, 62—64
Sprogstamosios medžiagos 68—74
Stadt'as 27
Stern'as 91
Stieglitz'as 100
Stokes'o dėsnis 168, 255, 257, 258
Stoletov'as 170
Sulfonacija (anizolo) 261, 262, 269
Superaktivuota padėtis 263, 264
Svedberg'as 309

Š.

Šoninės reakcijos 35—36

T.

Tamman'as 108—110
Taylor'as 86, 97, 98, 100, 103, 128, 164 164, 165, 194, 198, 202, 239
Thomson'as 79, 286, 199
Thomson'as J. J. 127, 134
Teletov'as 114, 11[illegible]
Temperatūrinė (degimo) banga 56, 57
Temperatūrinis difuzijos koeficientas 7
Temperatūrinė reakcijų riba 51, 52
Temperatūrinis reakcijų koeficientas 45 48
Temperatūrinė radiacija 167, 168
Termoelementas Mollio 241, 242
Termoliuminescencija 168
Titov'as 50—98
Toločko 10—12
Toy 209, 210
Tramm'as 194
Transmisijos (šviesos) koeficientas 176
Trautz'o-Perrin'o-Lewis'o hypotezė (cheminių reakcijų radiacijos teorija) 49—51
Triboliuminescencija 169
Tugoliesov'as 211

U.

Ultravioletinis radiometras 178, 179
Užsidegimo spaudimas 62—64
Užsidegimo temperatūra 56, 59, 60

V.

Van't Hoff'as 68, 125, 126, 221, 264
Vieille 58, 59, 67

Vogel'is 206
Vollmer'is 137, 138, 198
Vosburgh'as 121

W.

Walker-is 43
Walton'as 90, 111
Warburg'as 213
Warder'is 22
Wegscheider'io taisyklė 36
Weigert'as 187, 192—194, 200, 201, 219
Whitney 9, 107, 116
Wien'as 197, 235, 237
Wildermann'as 181
Wilhelmy 2, 14
Willstaetter'is 213
Wittwer'is 177
Wochler'is 126
Wurmser'is 222

Y.

Young'as 95

Klaidų atitaisymas.

Puslapis	Eilutė	Išspausdinta	Turi būti
150	20 iš viršiaus	vakuojančia	vakuojančio
154	22 „ „	$\frac{1^{1/2}}{\alpha'^{2}}$	$\frac{\nu_1{}^{1/2}}{\alpha_1{}^{1/2}}$
„	23 „ „	μ	μ_1
155	24 „ „	hydrolize	hydrolizei
„	31 „ „	atvirkšiai	atvirkščiai
156	13 „ „	absorbuotas	adsorbuotas
„	16 „ „	A	B
234	1 „ „	u_V	u_v
237	2 „ „	u_V	u_v
246	19 „ „	antirosios	antrosios
251	6 „ „	$u=2\pi r_s$	$u=2\pi r_s \nu$

TURINYS.

Pusl.

1 §. Difuzija ir kietų kūnų tirpimas 3

2 §. Homogeninė kinetika 14

3 §. Reakcijų greitumas, temperatūra ir spaudimas . 45

4 §. Homogeninė katalizė 75

5 §. Heterogeninė katalizė 106

6 §. Langmuir'o heterogeninės kinetikos teorija . . . 133

7 §. Fotochemija 166

8 §. Chemiško aktingumo radiacijos teorija 226

Rašydamas „Chemijos Kinetiką ir Fotochemiją" autorius naudojosi šiais šaltiniais:

1) A Treatise on Physical Chemistry, Edited by Hugh S. Taylor, Vol. II (U. S. A. Princeton University).
2) A System of Physical Chemistry by William McC. Lewis, I—III Vol.
3) Hetergeneous Catalysis, Transactions of Faraday Society, London, 1926.
4) Die Chemischen Wirkungen des Lichtes, prof. A. Weigert, Stuttgart, 1911.
5) Photochemie von Prof. I. Plotnikow
6) The Science and Practice of Photography by John R. Roebuck, London, 1920.
7) Phosphorescence, Fluorescence and Chemical Reaction by Prof. E. C. C. Baly, British Association for the Advancement of Science, 1928.